



06/30/00

09/608011



06/30/00

<b>UTILITY PATENT APPLICATION TRANSMITTAL</b> <small>(Only for new nonprovisional applications under 37 CFR 1.53(b))</small>	Attorney Docket No.	194027US3
	First Inventor or Application Identifier	Hong-Ta J. CHAN, et al.
	Title	A METHOD OF PRODUCING A SHAPED ARTICLE HAVING EXCELLENT BARRIER PROPERTIES

<b>APPLICATION ELEMENTS</b> <small>See MPEP chapter 600 concerning utility patent application contents</small>	<b>ADDRESS TO:</b> Assistant Commissioner for Patents Box Patent Application Washington, DC 20231
<p>1. <input checked="" type="checkbox"/> Fee Transmittal Form (e.g. PTO/SB/17) (Submit an original and a duplicate for fee processing)</p> <p>2. <input checked="" type="checkbox"/> Specification Total Pages <b>57</b></p> <p>3. <input checked="" type="checkbox"/> Drawing(s) (35 U.S.C. 113) Total Sheets <b>2</b></p> <p>4. <input type="checkbox"/> Oath or Declaration Total Pages <input type="text"/> a. <input type="checkbox"/> Newly executed (original or copy) b. <input type="checkbox"/> Copy from a prior application (37 C.F.R. §1.63(d)) (for continuation/divisional with box 15 completed) i. <input type="checkbox"/> <b>DELETION OF INVENTOR(S)</b> Signed statement attached deleting inventor(s) named in the prior application, see 37 C.F.R. §1.63(d)(2) and 1.33(b).</p> <p>5. <input type="checkbox"/> Incorporation By Reference (usable if box 4B is checked) The entire disclosure of the prior application, from which a copy of the oath or declaration is supplied under Box 4B, is considered to be part of the disclosure of the accompanying application and is hereby incorporated by reference therein.</p>	<b>ACCOMPANYING APPLICATION PARTS</b> <p>6. <input type="checkbox"/> Assignment Papers (cover sheet &amp; document(s))</p> <p>7. <input type="checkbox"/> 37 C.F.R. §3.73(b) Statement <input type="checkbox"/> Power of Attorney (when there is an assignee)</p> <p>8. <input type="checkbox"/> English Translation Document (if applicable)</p> <p>9. <input type="checkbox"/> Information Disclosure Statement (IDS)/PTO-1449 <input type="checkbox"/> Copies of IDS Citations</p> <p>10. <input type="checkbox"/> Preliminary Amendment</p> <p>11. <input checked="" type="checkbox"/> White Advance Serial No. Postcard</p> <p>12. <input type="checkbox"/> Small Entity Statement(s) <input type="checkbox"/> Statement filed in prior application. Status still proper and desired.</p> <p>13. <input type="checkbox"/> Certified Copy of Priority Document(s) (if foreign priority is claimed)</p> <p>14. <input checked="" type="checkbox"/> Other: List of Inventors' Names and Addresses, Statement re Filing in a Foreign Language</p>
<p>15. If a CONTINUING APPLICATION, check appropriate box, and supply the requisite information below:</p> <p><input type="checkbox"/> Continuation <input type="checkbox"/> Divisional <input type="checkbox"/> Continuation-in-part (CIP) of prior application no.: Prior application information: Examiner: Group Art Unit:</p> <p>16. Amend the specification by inserting before the first line the sentence:</p> <p><input type="checkbox"/> This application is a <input type="checkbox"/> Continuation <input type="checkbox"/> Division <input type="checkbox"/> Continuation-in-part (CIP) of application Serial No. Filed on</p> <p><input type="checkbox"/> This application claims priority of provisional application Serial No. Filed</p>	
<b>17. CORRESPONDENCE ADDRESS</b>   <b>22850</b> (703) 413-3000 FACSIMILE: (703) 413-2220	

Name:	C. Irvin McClelland	Registration No.:	21,124
Signature:		Date:	6/30/00
Name:		Registration No.:	

## 発明の名称 (Title of the Invention)

バリア性に優れた成形物の製造方法

(A method of producing a shaped article having excellent barrier properties)

## 発明の背景 (Background of the Invention)

### 発明の属する技術分野 (Field of the Invention)

本発明はポリオレフィンからなる成形物にバリア材からなる粉体を溶融してから塗布することを特徴とする成形物の製造方法に関する。また、本発明はバリア材（Ｂ）からなる粉体が溶融されてから、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材の表面の少なくとも一部に塗布されてなる成形物に関する。

### 背景の説明 (Description of the Background)

ポリオレフィンには耐水性、機械強度に優れ、良好な成形性を有する樹脂であり、フィルムやボトルなど種々の形態に溶融成形されて、様々な用途に用いられている。一方、かかるポリオレフィンからなる成形物にバリア性や耐油性等を付与する目的で、ポリオレフィンにバリア材を積層し、多層成形物として使用する実施態様が好ましく用いられる。しかしながら、エチレンービニルアルコール共重合体（以下、EVOHと略記することがある）などに代表されるバリア材は必ずしもポリオレフィンとの接着性を十分に有さず、積層したポリオレフィンとバリア材との層間において界面剥離を起こしやすい。

上記の問題を改善するために無水マレイン酸変性ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体）、エチレンーエチルアクリレートー無水マレイン酸共重合体等の各種接着性樹脂が開発されている。これらの接着性樹脂を用い、共押出成形などの成形方法を用いて、バリア材とポリオレフィンが、前記接着性樹脂を介して積層されてなる多層成形物が広く用いられている。

しかしながら、上述した接着性樹脂を用いると、工程が増えるためにコストアップにつながるという問題がある。また、形状が複雑な成形物の場合は、射出成形が好ましく用いられるが、多層射出成形は必ずしも容易ではなく、バリア材と

ポリオレフィンが、前記接着性樹脂を介して積層されてなる多層射出成形物を得ることが難しい場合があり、多層射出成形物の形状が制限されることがあった。

このように形状が複雑な成形品をバリア化する手法として、溶液コートなどでバリア材を塗布する方法が挙げられる。この様な例として、特開昭57-64519号公報などには、EVOHをアルコール-水混合溶媒に溶解した溶液の層を支持体上に形成させた後に乾燥させて膜を製造する技術が開示されている。しかし、この様な手法においては一般に支持体とEVOHとの間に充分な層間接着強度を得るために、煩雑なプライマー処理を行う必要や、接着剤を使用する必要があることが多く、コストアップの要因となっていた。

また、特開平3-115472号公報には、EVOHからなる粉体塗装用樹脂が開示されており、前記粉体塗装用樹脂が塗装される基材の一例としてプラスチックが挙げられている。しかしながら、該公報にはポリオレフィンにEVOHからなる粉体塗装用樹脂を塗布する旨の記載は無い。

ところで、各種燃料、例えばガソリンを保存するための容器として、プラスチック製の共押出ブロー成形容器が近年好適に用いられており、その一例として自動車用燃料タンクが挙げられる。このような容器の材料に用いられるプラスチックとしてはポリエチレン（特に超高密度ポリエチレン）が経済性、成形加工性、機械的強度等の点で期待されている。しかし、ポリエチレン製燃料タンクは、保存されるガソリンの気体または液体が容器のポリエチレンの壁を通して大気中に揮散しやすいという欠点を有することが知られている。

そこで、かかる欠点を解消するため、ポリエチレン製容器にハロゲンガス（フッ素、塩素、臭素）あるいは三酸化硫黄（ $\text{SO}_3$ ）などを容器に吹き込み、容器内面をハロゲン化あるいはスルホン化する方法が開示されている。また、ポリアミド樹脂とポリエチレン樹脂とを多層化する方法が開示されている（特開平6-134947号公報、USP5441781）。この他、EVOH樹脂とポリエチレン樹脂とを多層化する方法も知られている（USP5849376、EP759359）。さらに、ガソリンバリア性を向上させるために、バリア層を内層寄りにした多層燃料タンクも知られている（特開平9-29904号公報、EP742096）。

しかしながら上記の方法で製造した燃料容器においてもガソリン透過量の抑制は必ずしも十分なものではない。近年、ガソリンの消費量節約、地球環境保護のために、より透過量を低減する方法が望まれている。

以上のように、ポリオレフィンからなる基材が複雑な形状を有するような場合においても、煩雑なプライマー処理等を必要とすることなく、バリア性に優れた成形物を製造する方法の開発が望まれている。また、バリア性に優れた成形物の中でも、特に、ガソリンの透過量が効果的に抑制された、ポリオレフィンおよびバリア材からなる多層成形物の開発が強く望まれている。

## 発明の概要 (Summary of the Invention)

本発明は、ポリオレフィンからなる基材が複雑な形状を有するような場合においても、煩雑なプライマー処理等を必要とすることなく、バリア性に優れた成形物を製造する方法を提供するものである。すなわち、本発明は、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材にバリア材（Ｂ）からなる粉体を溶融してから塗布することを特徴とする成形物の製造方法である。また、本発明は、バリア材（Ｂ）からなる粉体が溶融されてから、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材の表面の少なくとも一部に塗布されてなる成形物に関する。

好適な実施態様では、バリア材（Ｂ）からなる粉体を、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材に溶融してから塗布する方法が、溶射法（flame spray coating）である。

好適な実施態様では、本発明の成形物の製造方法は、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材に、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる粉体を溶融してから塗布し、得られたカルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる層に、バリア材（Ｂ）からなる粉体を溶融してから塗布することを特徴とする。

別の好適な実施態様は、本発明の成形物の製造方法は、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材に、バリア材（Ｂ）からなる粉体を溶融してから塗布し、得られたバリア材（Ｂ）からなる層に、２０℃における弾性モジュラスが５００ｋｇ／ｃｍ<sup>２</sup>以下である熱可塑性樹脂（Ｃ）からなる粉体を溶融してから塗布することを

特徴とする。

また、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材に、 $20^{\circ}\text{C}$ における弾性モジュラスが $500\text{ kg/cm}^2$ 以下である熱可塑性樹脂（Ｃ）からなる粉体を溶融してから塗布し、得られた熱可塑性樹脂（Ｃ）からなる層に、バリア材（Ｂ）からなる粉体を溶融してから塗布して、多層成形物を得ることも好ましい。

好適な実施態様では、本発明に用いられるポリオレフィン（Ａ）が高密度ポリエチレンである。

好適な実施態様では、本発明に用いられるバリア材（Ｂ）がエチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド、脂肪族ポリケトンおよびポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも１種である。

また、好適な実施態様では、本発明に用いられるバリア材（Ｂ）が、ガソリン透過量が $100\text{ g}\cdot 20\mu\text{m/m}^2\cdot \text{day}$ （ $40^{\circ}\text{C}$ — $65\%$  RHで測定した値）および／または酸素透過量が $100\text{ cc}\cdot 20\mu\text{m/m}^2\cdot \text{day}\cdot \text{atm}$ （ $20^{\circ}\text{C}$ — $65\%$  RHで測定した値）である熱可塑性樹脂である。

好適な実施態様では、本発明に用いられるバリア材（Ｂ）が、エチレンービニルアルコール共重合体 $50\sim 95$ 重量％およびボロン酸変性ポリオレフィン $5\sim 50$ 重量％からなる樹脂組成物である。また、別の好適な実施態様では、本発明に用いられるバリア材（Ｂ）が、エチレンービニルアルコール共重合体 $50\sim 95$ 重量％および多層構造重合体粒子 $5\sim 50$ 重量％からなる樹脂組成物である。

また、本発明はバリア材（Ｂ）からなる粉体が溶融されてから、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材の表面の少なくとも一部に塗布されてなる成形物に関する。好適な実施態様では、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材が、射出成形法により成形されて得られることを特徴とする。すなわち、好適な実施態様では、本発明の成形物は射出成形品である。

好適な実施態様では、前記成形物が、チューブ状容器の口頭部である。また、別の好適な実施態様では、前記成形物が、燃料容器用付属部品である。

好適な実施態様では、前記成形物が、バリア性樹脂（Ｄ）からなる中間層と、ポリオレフィン（Ａ）からなる内外層を有する共押出ブロー成形容器である。より好ましい実施態様では、前記共押出ブロー成形容器が、燃料容器として用いら

れる。さらに好ましい実施態様では、前記共押出ブロー成形燃料容器が、高密度ポリエチレンからなる内外層が、バリア性樹脂（D）からなる中間層と、カルボン酸変性ポリオレフィンからなる接着性樹脂層を介して積層された積層体からなる。

好ましい実施態様では、前記バリア性樹脂（D）がエチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。また、好ましい実施態様では、前記バリア性樹脂（D）のガソリン透過量が $100\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ （ $40^\circ\text{C}$ — $65\%$  RHで測定した値）および／または酸素透過量が $100\text{ cc} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ （ $20^\circ\text{C}$ — $65\%$  RHで測定した値）である熱可塑性樹脂である。

好適な実施態様では、本発明の成形物が、バリア性樹脂（D）からなる中間層と、ポリオレフィン（A）からなる内外層を有する共押出ブロー成形燃料容器であり、当該ブロー成形燃料容器のピンチオフ部の切断面に、バリア材（B）からなる粉体が熔融されてから塗布されてなることを特徴とする。

好適な実施態様では、本発明の成形物が、バリア性樹脂（D）からなる中間層と、ポリオレフィン（A）からなる内外層を有する共押出ブロー成形燃料容器であり、容器の胴部に設けられた開口部の切断面の内、中間層よりも外側に存在する層の切断面に、バリア材（B）からなる粉体が熔融されてから塗布されてなることを特徴とする。

また、好適な実施態様では、本発明の成形物が、バリア性樹脂（D）からなる中間層と、ポリオレフィン（A）からなる内外層を有する共押出ブロー成形燃料容器であり、容器の胴部に設けられた開口部に燃料容器用付属部品が装着されており、かつ当該燃料容器用付属部品に、バリア材（B）からなる粉体が熔融されてから塗布されてなることを特徴とする。

#### 図面の説明 (Brief Description of Drawings)

図1は、共押出ブロー成形燃料容器のピンチオフ部からの、燃料の透過を示す図である（11：ポリオレフィン（A）、12：バリア性樹脂（D））。

図2は、燃料容器用付属部品が装着された、共押出ブロー成形燃料容器の容器

胴部の開口部からの、燃料の透過を示す図である（２１：ポリオレフィン（Ａ）、２２：バリア性樹脂（Ｄ）、２３：燃料容器用コネクタ、２４：燃料パイプ）。

図３は、円筒状単層射出成形品（コネクタ様成形品）を示す図である。

図４は、コネクタ様成形品の使用形態を示す図である（４１：コネクタ様成形品、４２：容器本体、４３：パイプ）。

#### 好適な実施の形態の詳細な説明（Detailed Description of the Preferred Embodiments）

本発明に用いられるポリオレフィン（Ａ）としては、直鎖状低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－プロピレン共重合体、ポリプロピレン、プロピレン－ $\alpha$ －オレフィン共重合体（炭素数４～２０の $\alpha$ －オレフィン）、ポリブテン、ポリペンテン等のオレフィンの単独またはその共重合体、カルボン酸変性ポリオレフィン、ボロン酸変性ポリオレフィンなどが好ましく用いられる。本発明の成形物が、燃料容器用付属部品または共押出ブロー成形燃料容器である場合は、剛性、耐衝撃性、成形性、耐ドロダウン性、耐ガソリン性の観点から、ポリオレフィン（Ａ）として高密度ポリエチレンを用いることが特に好ましい。

また、本発明で用いられるポリオレフィン（Ａ）のメルトフローレート（ＭＦＲ＝１９０℃－２１６０ｇ荷重下で測定）の下限は０．０１ｇ／１０分以上であり、より好適には０．０５ｇ／１０分以上であり、さらに好適には０．１ｇ／１０分以上である。また、ＭＦＲの上限は５０ｇ／１０分以下であることが好ましく、より好適には３０ｇ／１０分以下であり最適には１０ｇ／１０分以下である。

本発明における、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材は、単層であっても良いし、複数種の樹脂を積層した積層体であっても良い。バリア材（Ｂ）とポリオレフィン（Ａ）からなる基材の接着性を向上させる観点からは、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材が、実質的に未変性のポリオレフィンと、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンの積層体からなることが好ましい。かかる積層体の、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる層に、バリア材（Ｂ）を溶融してから塗布することにより、より強固

な接着性を得ることができる。特に好ましい実施態様では、前記積層体が、高密度ポリエチレンからなる層と、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる層からなる。

本発明に用いられるカルボン酸変性ポリオレフィンとは、オレフィン、特に $\alpha$ -オレフィンと、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステルおよび不飽和カルボン酸無水物からなる群より選ばれる少なくとも一種より選ばれる共重合成分からなる共重合体のことをいい、分子中にカルボキシル基を有するポリオレフィンおよびポリオレフィン中に含有されるカルボキシル基の全部あるいは一部が金属塩の形で存在しているものも含まれる。カルボン酸変性ポリオレフィンのベースとなるポリオレフィンとしては、ポリエチレン（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超低密度ポリエチレン（VLDPE）など）、ポリプロピレン、共重合ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の各種ポリオレフィンが好適なものとして例示される。

不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、イタコン酸などが例示され、特にアクリル酸あるいはメタクリル酸が好ましい。不飽和カルボン酸の含有量は、好ましくは0.5～20モル%、より好ましくは2～15モル%、さらに好ましくは3～12モル%である。

不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸イソブチル、マレイン酸ジエチルなどが好適なものとして例示され、特にメタクリル酸メチルが好ましい。不飽和カルボン酸エステルの含有量は、好ましくは0.5～30モル%、より好ましくは1～25モル%、さらに好ましくは2～20モル%である。

不飽和カルボン酸無水物としては無水イタコン酸、無水マレイン酸等が例示され、特に無水マレイン酸が好適である。不飽和カルボン酸無水物の含有量としては、好ましくは0.0001～5モル%、より好ましくは0.0005～3モル%、更に好ましくは0.001～1モル%である。また、共重合体に含有されても良

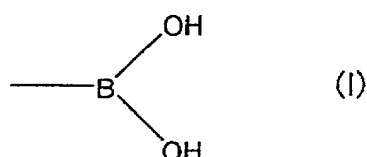




ポリオレフィンである。このうち前記官能基が側鎖または末端に結合したポリオレフィンが好ましい。ここで末端とは片末端または両末端を意味する。バリア材(B)との接着性の観点からは、前記官能基が、側鎖に結合したポリオレフィンを用いることが特に好ましい。

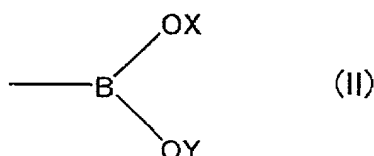
またホウ素-炭素結合の炭素は後述するポリオレフィンのベースポリマーに由来するもの、あるいはベースポリマーに反応させるホウ素化合物に由来するものである。ホウ素-炭素結合の好適な例としては、ホウ素と主鎖あるいは末端あるいは側鎖のアルキレン基との結合が挙げられる。本発明においてはボロン酸基を有するポリオレフィンが好適であるので、以下この点について説明する。本発明において、ボロン酸基とは、下記式(I)で示されるものである。

【化1】

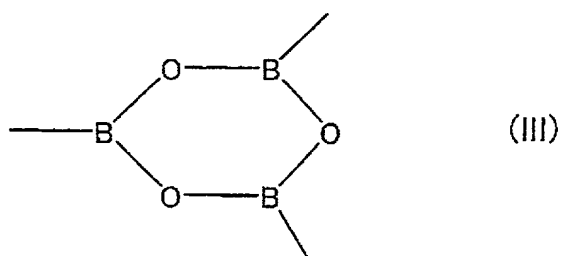


また水の存在下でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基（以下単にホウ素含有基と略記する）としては、水の存在下で加水分解を受けて上記式(I)で示されるボロン酸基に転化しうるホウ素含有基であれば、どのようなものでもよいが、代表例として下記一般式(II)で示されるボロンエステル基、下記一般式(III)で示されるボロン酸無水物基、下記一般式(IV)で示されるボロン酸塩基が挙げられる。

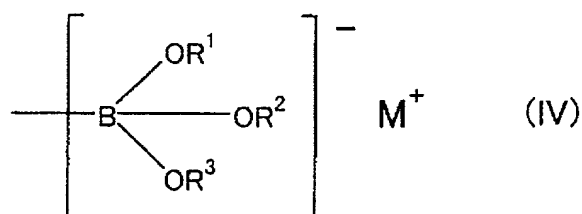
【化2】



【化3】



【化4】



〔式中、X、Yは水素原子、脂肪族炭化水素基（炭素数1～20の直鎖状、または分岐状アルキル基、またはアルケニル基など）、脂環式炭化水素基（シクロアルキル基、シクロアルケニル基など）、芳香族炭化水素基（フェニル基、ビフェニル基など）を表し、X、Yは同じ基でもよいし、異なっている場合でもよい。またXとYは結合している場合でもよい。ただしX、Yがともに水素原子である場合は除かれる。またR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は上記X、Yと同様の水素原子、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基を表し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同じ基でもよいし、異なっている場合でもよい。またMはアルカリ金属またはアルカリ土類金属を表す。また上記のX、Y、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>には他の基、たとえばカルボキシル基、ハロゲン原子などを有している場合でもよい。

一般式（I I）～（I V）で示されるボロン酸エステルの具体例としては、ボロン酸ジメチルエステル基、ボロン酸ジエチルエステル基、ボロン酸ジプロピルエステル基、ボロン酸ジイソプロピルエステル基、ボロン酸ジブチルエステル基、ボロン酸ジヘキシルエステル基、ボロン酸ジシクロヘキシル基、ボロン酸エチレングリコールエステル基、ボロン酸プロピレングリコールエステル基（ボロン酸1，2-プロパンジオールエステル基、ボロン酸1，3-プロパンジオールエステル基）、ボロン酸トリメチレングリコールエステル基、ボロン酸ネオペンチルグリコールエステル基、ボロン酸カテコールエステル基、ボロン酸グリセリンエステル基、ボロン酸トリメチロールエタンエステル基等のボロン酸エステル基；

ボロン酸無水物基；ボロン酸のアルカリ金属塩基、ボロン酸のアルカリ土類金属塩基等が挙げられる。なお前記の水の存在下でボロン酸基またはポリン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、ポリオレフィンを、水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合液体中で、反応時間10分～2時間、反応温度25℃～150℃の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基またはポリン酸基に転化しうる基を意味する。

前記官能基の含有量は特に制限はないが、0.0001～1meq/g（ミリ当量/g）が好ましく、特に、0.001～0.1meq/gが好ましい。

ホウ素含有基を有するポリオレフィンのベースポリマーとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、3-メチルペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の $\alpha$ -オレフィン類で代表されるオレフィン系単量体等が挙げられる。

ベースポリマーはこれらの単量体の一種または二種あるいは三種以上からなる重合体として使用される。これらのベースポリマーのうち、特にエチレン系重合体（超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体の金属塩（Na, K, Zn系アイオノマー）、エチレン-プロピレン共重合体）が好適なものとして挙げられる。

次に本発明に用いるボロン酸基およびホウ素含有基を有するオレフィン系重合体の代表的製法について述べる。ボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体は、窒素雰囲気下で炭素-炭素二重結合を有するオレフィン系重合体にボラン錯体およびホウ酸トリアルキルエステルを反応させることによって、ボロン酸ジアルキルエステル基を有するオレフィン系重合体を得た後、水あるいはアルコール類を反応させることによって得られる。この製法において原料として末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を使用すれば、末端にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレフィン系重合体を得られ、側鎖または主鎖に二重結合を有するオレフィン系重合体を原料として使用すれば、側鎖にボロン酸基あるいは水の存在によりボロン酸基に転化しうるホウ素含有基を有するオレ

フィン系重合体を得られる。

原料の二重結合を有するオレフィン系重合体の代表的製法としては、(1) 通常のオレフィン系重合体の末端に微量に存在する二重結合を利用する方法；(2) 通常のオレフィン系重合体を無酸素条件下、熱分解し、末端に二重結合を有するオレフィン系重合体を得る製法；(3) オレフィン系単量体とジエン系重合体の共重合によりオレフィン系単量体とジエン系単量体との共重合体を得る製法；が挙げられる。1) については、公知のオレフィン系重合体の製法を用いることができるが、特に、連鎖移動剤として水素を用いず、重合触媒としてメタロセン系重合触媒を用いる製法（例えば、DE 4 0 3 0 3 9 9）が好ましい。(2) については、公知の方法（例えば、US 2 8 3 5 6 5 9, 3 0 8 7 9 2 2）によりオレフィン系重合体を窒素雰囲気下や真空条件下等の無酸素条件下で300℃～500℃の温度で熱分解することによって得られる。(3) については公知のチーグラ系触媒を用いたオレフィン-ジエン系重合体の製法（例えば、特開昭50-44281、DE 3 0 2 1 2 7 3）を用いることができる。

上記の(1) および(2)の方法で得られた二重結合を有するオレフィン系重合体を原料とすることで、末端にボロン酸基、ポリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはポリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基が結合したポリオレフィンが得られる。また、(3)の方法で得られた二重結合を有するオレフィン系重合体を原料とすることで、前記官能基が側鎖に結合したポリオレフィンが得られる。

ボラン錯体としては、ボラン-テトラヒドロフラン錯体、ボラン-ジメチルスルフィド錯体、ボラン-ピリジン錯体、ボラン-トリメチルアミン錯体、ボラン-トリエチルアミン等が好ましい。これらのなかで、ボラン-トリエチルアミン錯体およびボラン-トリメチルアミン錯体がより好ましい。ボラン錯体の仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し、1/3当量から10当量の範囲が好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルとしては、トリメチルボレート、トリエチルボレート、トリプロピルボレート、トリブチルボレート等のホウ酸低級アルキルエステルが好ましい。ホウ酸トリアルキルエステルの仕込み量はオレフィン系重合体の二重結合に対し1から100当量の範囲が好ましい。溶媒は特に使用す

る必要はないが、使用する場合は、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリン等の飽和炭化水素系溶媒が好ましい。

導入する反応は、反応温度 $25^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、反応時間1分 $\sim$ 10時間、好ましくは5分 $\sim$ 5時間行うのがよい。

水あるいはアルコール類を反応させる条件としては通常、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチル等の有機溶媒を反応溶媒として用い、水またはメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類；エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、ネオペンテルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコール類をボロン酸基に対し、1 $\sim$ 100等量以上の大過剰量を用い、 $25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で1分 $\sim$ 1日程度反応を行うことによって得られる。なお、前記の官能基の中でボロン酸基に転化しうるホウ素含有基とは、水または水と有機溶媒（トルエン、キシレン、アセトンなど）との混合溶媒中で、反応時間10分 $\sim$ 2時間、反応温度 $25^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ の条件下に加水分解した場合に、ボロン酸基に転化しうる基を意味する。

また、バリア材（B）からなる塗膜の衝撃強度を向上させる観点からは、ポリオレフィン（A）からなる基材に、バリア材（B）からなる粉体を溶融してから塗布し、得られたバリア材（B）からなる層に、 $20^{\circ}\text{C}$ における弾性モジュラスが $500\text{ kg/cm}^2$ 以下である熱可塑性樹脂（C）からなる粉体を溶融してから塗布することが好ましい。また、ポリオレフィン（A）からなる基材に、前記熱可塑性樹脂（C）からなる粉体を溶融してから塗布し、得られた熱可塑性樹脂（C）からなる層に、バリア材（B）からなる粉体溶融してから塗布することによっても、バリア材（B）からなる塗膜の衝撃強度を改善することが可能である。本発明に用いられる $20^{\circ}\text{C}$ における弾性モジュラス（ASTM D882に準拠して測定）が $500\text{ kg/cm}^2$ 以下である熱可塑性樹脂（C）としては、EPDM（エチレン-プロピレン-ジエン系ゴム）、NR（天然ゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、IIR（ブチルゴム）等のゴム、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、ビニル芳香族化合

物と共役ジエン化合物の共重合体、エチレン-プロピレン共重合体エラストマー（EPR）などが好適なものとして例示されるが、これらに限定されない。中でも、ビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物の共重合体およびエチレン-プロピレン共重合体エラストマー（EPR）が好適である。前記エチレン-プロピレン共重合体としては特に限定されるものではなく、エチレンとプロピレンのランダム共重合体、ブロック共重合体を例示することができる。また各組成の含有量は柔軟性を充分持つ点より、片方の成分が少なくとも20重量部以上あることが好ましい。

また、本発明で用いられるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体に使用されるビニル芳香族としては特に限定されるものではない。該ビニル芳香族としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン、2, 4, 6-トリメチルスチレン、モノフルオロスチレン、ジフルオロスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレン、メトキシスチレン、*t*-ブトキシスチレン等のスチレン類；1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類などのビニル基含有芳香族化合物；インデン、アセナフチレン等のビニレン基含有芳香族化合物などを挙げることが出来る。ビニル芳香族モノマー単位は1種のみでも良く、2種以上であっても良い。但し、スチレンから誘導される単位であることが好ましい。

また本発明で用いられるビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体に使用される共役ジエン化合物も特に限定されるものではない。該共役ジエン化合物としてはブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチルブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン等を挙げることが出来る。このとき、該共役ジエン化合物が部分的または完全に水素添加されていても良い。部分的に水素添加されたビニル芳香族化合物と共役ジエン化合物からなる共重合体の例としては、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレントリブロック共重合体（SEBS）、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレントリブロック共重合体（SEPS）、スチレン-共役ジエン系共重合体の水素添加物等が挙げられる。

本発明に用いられるバリア材（B）としては、ガソリン透過量が $100\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ （ $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値）および/または酸素透過量が $100\text{ cc} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ （ $20^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ で測定した値）である熱可塑性樹脂であることが好ましい。ガソリン透過量の上限はより好適には $10\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、さらに好適には $1\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、特に好適には $0.5\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であり、最適には $0.1\text{ g} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。ここでガソリン透過量の測定に用いられるガソリンは、Ref. Cと呼ばれるトルエン/イソオクタン=1/1の体積分率で混合されるモデルガソリンである。また、酸素透過量の上限は、より好適には $50\text{ cc} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、さらに好ましくは $10\text{ cc} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下であり、最適には $5\text{ cc} \cdot 20\text{ }\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 以下である。

好適な実施態様では、バリア材（B）からなる粉体を、ポリオレフィン（A）からなる基材に溶融してから塗布する方法が、溶射法（flame spray coating）であるため、バリア材（B）は熱可塑性樹脂であることが好ましい。また、良好なガソリンバリア性を得る観点からは、バリア材（B）として、溶解性パラメーター（Fedorsの式より算出）が11を超える熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

また、本発明に用いられるバリア材（B）がエチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリアミド、脂肪族ポリケトンおよびポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。酸素バリア性の観点からは、バリア材（B）がポリアミドまたはEVOHであることがより好ましく、最適にはEVOHである。また、ガソリンバリア性の観点からは、ポリアミド、ポリエステル、EVOHがより好ましく、最適にはEVOHである。

本発明のバリア材（B）として用いられるEVOHとしては、エチレンービニルエステル共重合体をケン化して得られる樹脂が好ましく、エチレン含有量は5～60モル%である。エチレン含有量の下限は好適には15モル%以上であり、より好適には25モル%以上であり、さらに好適には30モル%以上であり、特に好適には35モル%以上であり、最適には40モル%以上である。エチレン含



有量の上限は好適には55モル%以下であり、より好適には50モル%以下である。エチレン含有量が5モル%未満の場合は、熔融成形性が不足し、EVOHをポリオレフィン(A)からなる基材に熔融してから塗布する際に均一に塗布することが難しい。一方、60モル%を超えるとガソリンバリア性および酸素バリア性が不足する。

さらに、本発明に用いられるEVOHのビニルエステル成分のケン化度は85%以上である。ビニルエステル成分のケン化度は、好ましくは90%以上であり、より好ましくは95%以上であり、特に好ましくは98%以上であり、最適には99%以上である。ケン化度が85%未満では、ガソリンバリア性、酸素バリア性、熱安定性が不十分となる。

EV OH製造時に用いるビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとして挙げられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなど）も使用できる。また、EV OHは共重合成分としてビニルシラン化合物0.0002～0.2モル%を含有することができる。ここで、ビニルシラン系化合物としては、たとえば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（β-メトキシ-エトキシ）シラン、γ-メタクリルオキシプロピルメトキシシランが挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体、例えば、プロピレン、ブチレン、あるいは、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチルもしくは（メタ）アクリル酸エチルなどの不飽和カルボン酸またはそのエステル、および、N-ビニルピロリドンなどのビニルピロリドンと共重合することも出来る。

さらに、本発明の目的を阻外しない範囲でEVOHにホウ素化合物をブレンドすることもできる。ここでホウ素化合物としては、ホウ酸類、ホウ酸エステル、ホウ酸塩、水素化ホウ素類等が挙げられる。具体的には、ホウ酸類としては、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸などが挙げられ、ホウ酸エステルとしてはホウ酸トリエチル、ホウ酸トリメチルなどが挙げられ、ホウ酸塩としては上記の各種ホウ酸類のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、ホウ砂などが挙げられる。これらの化合物の中でもオルトホウ酸が好ましい。ホウ素化合物をブレンドする

場合、ホウ素化合物の含有量は好ましくはホウ素元素換算で20～2000 ppm、より好ましくは50～1000 ppmである。

また、本発明に用いられるEVOHに対し、アルカリ金属塩をアルカリ金属元素換算で5〜5000ppm含有させることも、EVOHとポリオレフィン(A)からなる基材との、層間接着性等の改善のために効果的であることから好ましい。

アルカリ金属塩のより好適な含有量はアルカリ金属元素換算で20～1000 ppm、さらには30～500 ppmである。ここでアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ金属塩としては、一価金属の脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、燐酸塩、金属錯体等が挙げられる。例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸のナトリウム塩等が挙げられる。中でも酢酸ナトリウム、酢酸カリウムが好適である。

また、本発明に用いられるEVOHに対しリン酸化合物を、リン酸根換算で20～500ppm、より好適には30～300ppm、最適には50～200ppm含有させることも好ましい。EVOHに含まれるリン酸化合物の含有量が20ppmに満たない場合や500ppmを超える場合には、熱安定性が低下する。すなわちEVOHからなる粉体をポリオレフィン（A）からなる基材に溶解して塗布する際に、ゲル等が発生し、塗膜部に厚みムラを生じることがある。

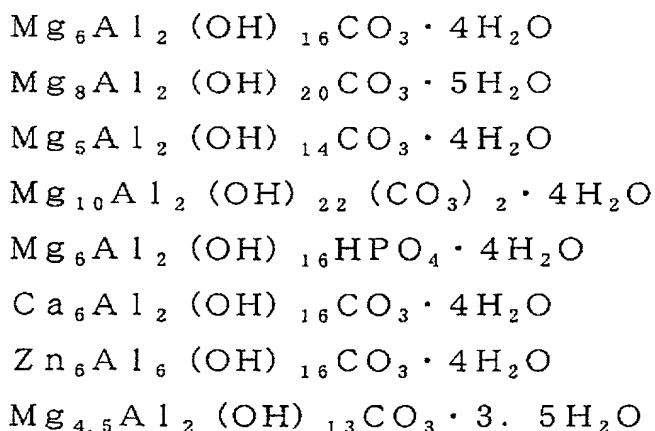
EV OH中に配合するリン酸化合物の種類は特に限定されるものではない。リン酸、亜リン酸等の各種の酸やその塩等を用いることができる。リン酸塩としては第1リン酸塩、第2リン酸塩、第3リン酸塩のいずれの形で含まれていても良く、そのカチオン種も特に限定されるものではないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩であることが好ましい。中でもリン酸2水素ナトリウム、リン酸2水素カリウム、リン酸水素2ナトリウム、リン酸水素2カリウムの形でリン酸化合物を添加することが好ましい。

本発明に用いられるEVOHからなる粉体は、好適には溶射法にてポリオレフィン(A)からなる基材に塗布される。このため、熔融時に十分な流動性を得ることが必要である。本発明のバリア材(B)として用いられるEVOHの好適なメルトフローレート(MFR)(190℃-2160g荷重下)は0.1~50

g/10分、より好適には1~40g/10分、更に好適には5~30g/10分である。但し、融点が190℃付近あるいは190℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、MFRの対数を縦軸にプロットし、190℃に外挿した値で表す。これらのEVOH樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

また本発明の目的を阻外しない範囲で熱安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、他の樹脂（ポリアミド、ポリオレフィンなど）、グリセリンやグリセリンモノステアレートなどの可塑剤をEVOHにブレンドすることもできる。また、高級脂肪族カルボン酸の金属塩またはハイドロタルサイト化合物などを添加することは、EVOHの熱による劣化を防ぐという観点から有効である。

ここで、ハイドロタルサイト化合物としては、特に、 $M_x Al_y (OH)_{2x+3y-2z} (A)_z \cdot aH_2O$ （MはMg、CaまたはZn、Aは $CO_3$ または $HPO_4$ 、x、y、z、aは正数）で示される複塩であるハイドロタルサイト化合物を挙げることができる。特に好適なものとして以下のハイドロタルサイト化合物が例示される。



また、ハイドロタルサイト化合物として、特開平1-308439号（USP 4954557）に記載されているハイドロタルサイト系固溶体である、 $[Mg_{0.75} Zn_{0.25}]_{0.67} Al_{0.33} (OH)_2 (CO_3)_{0.167} \cdot 0.45H_2O$ のようなものも用いることができる。

高級脂肪族カルボン酸の金属塩とは、炭素数8~22の高級脂肪酸の金属塩を

いう。炭素数8～22の高級脂肪酸としては、ラウリン酸、ステアリン酸、ミリスチン酸などが挙げられる。金属としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、バリウム、アルミニウムなどが挙げられる。このうちマグネシウム、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属が好適である。

これらの高級脂肪族カルボン酸の金属塩、またはハイドロタルサイト化合物の含有量は、EVOH100重量部に対して0.01～3重量部が好ましく、より好適には0.05～2.5重量部である。

本発明のバリア材(B)として用いられるポリアミドは、アミド結合を有する重合体であって、例えば、ポリカプロアミド(ナイロンー6)、ポリウンデカンアミド(ナイロンー11)、ポリラウリルラクタム(ナイロンー12)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロンー6, 6)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロンー6, 12)の如き単独重合体、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体(ナイロンー6/12)、カプロラクタム/アミノウンデカン酸重合体(ナイロンー6/11)、カプロラクタム/ω-アミノノナン酸重合体(ナイロンー6, 9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート共重合体(ナイロンー6/6, 6)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジペート/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体(ナイロンー6/6, 6/6, 12)、アジピン酸とメタキシレンジアミンとの共重合体(以下、MXD-6と略記することがある)、あるいはヘキサメチレンジアミンとm, p-フタル酸との共重合体である芳香族系ナイロンなどが挙げられる。これらのポリアミドは、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

これらのポリアミドの中でも、ガソリンバリア性の観点からはナイロンー6およびナイロンー12が好ましい。特に、ガソリンがメタノール、エタノールなどのアルコール類を含むアルコール含有ガソリンや、MTBE(メチルターシャリーブチルエーテル)含有ガソリンなどの、いわゆる含酸素ガソリンである場合は、ナイロンー12を用いることが好適である。また、酸素バリア性の観点からは、アジピン酸とメタキシレンジアミンとの共重合体(MXD-6)を用いることが好ましい。



ポリケトンの製造方法としては、公知の方法、例えば、米国特許第2,495,286号および特開昭53-128690号、特開昭59-197427号、特開昭61-91226号、特開昭62-232434号、特開昭62-53332号、特開昭63-3025号、特開昭63-105031号、特開昭63-154737号、特開平1-149829号、特開平1-201333号、特開平2-67319号などに記載されている方法が挙げられるが、特にそれに制限されるものではない。

本発明に用いられるポリケトンの好適なメルトフローレート(MFR)は、0.01~50g/10分(230℃-2160g荷重下)、最適には0.1~30g/10分である。MFRが前記範囲にある場合、樹脂の流動性は優れ、ポリケトンからなる粉体を溶融して塗布する際の塗装性が良好となる。

本発明のバリア材(B)として用いられるポリエステルとしては、熱可塑性ポリエステル樹脂が好ましい。前記熱可塑性ポリエステル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸またはそれらのアルキルエステルとジオールを主成分とする縮合重合体が用いられるが、特に本発明の目的を達成するには、エチレンテレフタレート成分を主成分とするポリエステル樹脂が好ましい。本発明に用いられるポリエステル樹脂では、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位との合計割合(モル%)が、ポリエステルの全構造単位の合計モル数に対して、70モル%以上であるのが好ましく、90モル%以上であるのがより好ましい。バリア材(B)としてポリエステルを用いた場合、ガソリンバリア性に優れる点で好適であり、特に、ガソリンがメタノール、エタノールなどのアルコール類を含むアルコール含有ガソリンや、MTBE(メチルターシャリーブチルエーテル)含有ガソリンなどの、いわゆる含酸素ガソリンである場合においても良好なガソリンバリア性を発揮する観点から好適である。

上述のバリア材(B)の中でも、本発明に用いられるバリア材(B)としては、ガソリンバリア性および酸素バリア性の観点から、EVOHを用いることが特に好適である。

また、バリア材(B)として、エチレン-ビニルアルコール共重合体50~95重量%およびボロン酸変性ポリオレフィン5~50重量%からなる樹脂組成物

を用いることも好ましい。前記樹脂組成物をバリア材（B）として用いた場合、ポリオレフィン（A）からなる基材にバリア材（B）からなる粉体を溶融してから塗布してなる成形物において、バリア材（B）からなる塗膜の衝撃強度を向上させることができる。ボロン酸変性ポリオレフィンの含有量としては、5重量%以上50重量%以下である。かかるボロン酸変性ポリオレフィンの含有量が5重量%未満である場合、バリア材（B）の衝撃強度を充分向上することが出来ない。また、当該ボロン酸変性ポリオレフィンの含有量が50重量%を超える場合、バリア性能を十分発揮することが出来ない。バリア性能と衝撃強度を両立させる観点からは、前記樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール共重合体60～95重量%およびボロン酸変性ポリオレフィン5～40重量%からなることがより好ましく、エチレンービニルアルコール共重合体70～95重量%およびボロン酸変性ポリオレフィン5～30重量%からなることが特に好ましい。EVOHに配合されるボロン酸変性ポリオレフィンとしては、バリア材（B）からなる塗膜の耐衝撃強度の観点から、末端にボロン酸基、ボリン酸基および水の存在下でボロン酸基またはボリン酸基に転化しうるホウ素含有基から選ばれる少なくとも一つの官能基が結合したポリオレフィンを用いることが好ましい。

バリア材（B）としてEVOHおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物を用いる場合、当該樹脂組成物はEVOHからなる粉体と、ボロン酸変性ポリオレフィンからなる粉末をドライブレンドしたものであっても良い。しかしながら、EVOHおよびボロン酸変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物が安定したモルフォロジーを得ることができ、バリア材（B）からなる塗膜の厚みムラ等が低減できる観点からは、両者を溶融混練により混合することが好ましい。

また、バリア材（B）として、エチレンービニルアルコール共重合体50～95重量%および多層構造重合体粒子5～50重量%からなる樹脂組成物を用いることも好ましい。前記樹脂組成物をバリア材（B）として用いた場合も、ポリオレフィン（A）からなる基材にバリア材（B）からなる粉体を溶融してから塗布してなる成形物において、バリア材（B）からなる塗膜の衝撃強度を向上させることができる。多層構造重合体粒子の含有量としては、5重量%以上50重量%以下である。かかる多層構造重合体粒子の含有量が5重量%未満である場合、バ

リア材（B）の衝撃強度を充分向上することが出来ない。また、当該多層構造重合体粒子の含有量が50重量%を超える場合、バリア性能を十分発揮することが出来ない。バリア性能と衝撃強度を両立させる観点からは、前記樹脂組成物は、エチレンービニルアルコール共重合体60～95重量%および多層構造重合体粒子5～40重量%からなることがより好ましく、エチレンービニルアルコール共重合体70～95重量%および多層構造重合体粒子5～30重量%からなることが特に好ましい。

本発明に用いられる多層構造重合体粒子は、少なくとも硬質層とゴム層とを有する粒子である。どちらの層が最外層にきてもよいが、硬質層を最外層として有し、かつゴム層を内部に有することが好ましい。ここでいうゴム層とは、ガラス転移温度（以下、T<sub>g</sub>と称することがある）が25℃以下の重合体層、硬質層とはT<sub>g</sub>が25℃より高い重合体層を意味する。多層構造重合体粒子は2層で構成されていてもよく、3層で構成されていてもよく、また、4層以上で構成されても良い。2層構造の場合は、ゴム層（中心層）／硬質層（最外層）の構成であり、3層構造の場合は、硬質層（中心層）／ゴム層（中間層）／硬質層（最外層）、ゴム層（中心層）／ゴム層（中間層）／硬質層（最外層）またはゴム層（中心層）／硬質層（中間層）／硬質層（最外層）の構成であり、4層構造の場合には、例えば、ゴム層（中心層）／硬質層（中間層）／ゴム層（中間層）／硬質層（最外層）の構成である。

本発明に用いられる多層構造重合体粒子のゴム層の組成については、特に制限がないが、構成するのに好ましい重合体としては、例えば、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ブタジエンーイソプレン共重合体、ポリクロロプレン、スチレンーブタジエン共重合体、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、アクリル酸エステルーブタジエン共重合体などの共役ジエン系重合体、この共役ジエン系重合体の水素添加物、エチレンープロピレン共重合体などのオレフィン系ゴム、ポリアクリル酸エステルなどのアクリル系ゴム、ポリオルガノシロキサン、熱可塑性エラストマー、エチレン系アイオノマー共重合体などが挙げられ、これらは1種または2種以上で使用される。中でも、アクリル系ゴム、共役ジエン系重合体または共役ジエン系重合体の水素添加物が好ましい。



[illegible]

本発明で用いられる多層構造重合体粒子の一部を形成するゴム層は、ゴム弾性を発現させるために架橋した分子鎖構造を有していることが好ましく、また、ゴム層の分子鎖とそれに隣接する層中の分子鎖が化学結合によりグラフトされていることが好ましい。そのためには、ゴム層を形成させるための単量体系の重合において、少量の多官能の重合性単量体を架橋剤またはグラフト剤として併用することが好ましい場合がある。

24

[illegible][illegible]

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)	(58)	(59)	(60)	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)	(76)	(77)	(78)	(79)	(80)	(81)	(82)	(83)	(84)	(85)	(86)	(87)	(88)	(89)	(90)	(91)	(92)	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)
--	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	-------

[illegible]

体の一部として、水酸基に対して反応性もしくは親和性を有する官能基またはそれが保護された形の官能基を有するラジカル重合性化合物を使用することが好ましい。

多層構造重合体粒子の上記官能基を形成させるために好ましく用られ、水酸基との反応性もしくは親和性を有する共重合可能な化合物としては、下記の混和条件下で、EVOH中の水酸基と反応して化学結合を生ずることのできる基もしくは水酸基と水素結合のような分子間結合を生ずることのできる基を有する不飽和化合物などが挙げられる。上記の水酸基に対して反応性もしくは親和性を有する官能基としては、例えば、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基（-NCO）、カルボキシル基などの酸基、無水マレイン酸から誘導されるような酸無水物基、下記の混和条件で保護基がはずれ、前記のいずれかの基に変化するような基などが挙げられる。

その具体例は、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 3-ヒドロキシプロピル、クロトン酸 2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシ-1-プロペン、4-ヒドロキシ-1-ブテン、シス-4-ヒドロキシ-2-ブテン、トランス-4-ヒドロキシ-2-ブテン等の水酸基を有する重合性化合物；アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシブテン、4, 5-エポキシペンチル（メタ）アクリレート、10, 11-エポキシウンデシルメタクリレート、p-グリシジルスチレン等のエポキシ基含有重合性化合物；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、アコニチン酸、メザコン酸、メチレンマロン酸等のカルボン酸等である。なお、前記の用語「ジ（メタ）アクリレート」は、「ジアクリレート」と「ジメタクリレート」との総称を意味し、「（メタ）アクリル酸」は「アクリル酸」と「メタクリル酸」との総称を意味する。

上記の水酸基に対して反応性もしくは親和性を有する官能基の中でも、カルボキシル基などの酸基、無水マレイン酸から誘導される酸無水物基、エポキシ基が好ましい。中でもカルボキシル基などの酸基またはエポキシ基が特に好ましい。カルボキシル基などの酸基としては、メタクリル酸、アクリル酸が例示され、エポキシ基としてはメタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジルなどが挙げら

れる。

水酸基に対して反応性もしくは親和性を有する官能基またはそれが保護された形の官能基を有するラジカル重合性化合物の使用量は、多層構造重合体粒子を製造するための単量体全体に対して0.01～75重量%であることが好ましく、0.1～40重量%であることがより好ましい。なお、上記の保護基は、後述するようなEVOHとの混和条件ではずれ、前記官能基を与えるような基であり、本発明の目的が阻害されない基であればよい。保護された官能基を有するラジカル重合性化合物としては、メタクリルカルバミン酸トープチル等が挙げられる。

多層構造重合体粒子が水酸基に対して反応性または親和性を有する官能基を有するものである場合、この官能基は最外層である硬質層中の分子鎖上に存在するのが好ましい。しかし、EVOHとの樹脂組成物の形において、この官能基がEVOH中の水酸基と実質的に反応し得るか、または分子間結合を形成し得る限りにおいて、多層構造重合体粒子の各層（最外層、中間層、内層）のいずれに存在してもよい。

多層構造重合体粒子におけるゴム層の含量は50～90重量%の範囲内であることが好ましい。ゴム層を形成する重合体部分の量が少なすぎると柔軟性が不足し、最外層を形成する重合体部分の量が少なすぎると多層構造重合体粒子のハンドリング性が低下する。

本発明に用いられる多層構造重合体粒子を製造するための重合法については、特に制限がなく、例えば、通常の乳化重合法に準じることにより、球状の多層構造重合体粒子を容易に得ることが出来る。乳化重合は、当業者が通常用いる手段に従って行われ、必要に応じて、オクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン等の連鎖移動剤を用いることが出来る。なお、乳化重合後、当業者が通常用いる方法（例えば、凝固、乾燥などの方法）に従って、ポリマーラテックスから多層構造重合体粒子が分離され、取得される。

この際、得られる多層構造重合体粒子の個々の平均粒子径については、特に制限はないが、平均粒子径が小さすぎると多層構造重合体粒子のハンドリング性が低下し、逆に大きすぎると、バリア材（B）からなる塗膜の衝撃強度の改善効果が少なくなる。従って、個々の多層構造重合体粒子の平均粒子径は0.02～2

$\mu\text{m}$ の範囲内とすることが好ましく、 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の範囲内とすることがより好ましい。また、製造される多層構造重合体粒子の形態についても特に制限されることはなく、例えば、多層構造重合体粒子が相互に最外層部分で融着あるいは凝集した状態のペレット状、パウダー状またはグラニュー状などの形態（以下、集合粒子ということがある）でもよい。完全に独立した形態および集合粒子のいずれの形態であっても良い。

バリア材（B）としてEVOHおよび多層構造重合体からなる樹脂組成物を用いる場合、EVOH中における多層構造重合体粒子の分散状態には、特に制限はない。個々の多層構造重合体粒子が完全に独立した形態で均一に分散している状態、複数の多層構造重合体粒子が相互に融着あるいは凝集してなる集合粒子の形態で均一に分散している状態、あるいは、完全に独立した粒子と集合粒子とが均一に分散している状態などのいずれの状態でもよい。分散された状態の多層構造重合体粒子は、完全に独立した形態および集合粒子の形態を含めて、平均粒子径が $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。 $0.03 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲内の平均粒子径を有する粒子の状態でEVOH中に均一に分散していることが特に好ましい。分散する粒子の粒径が $10 \mu\text{m}$ を超えると、多層構造重合体粒子がEVOHのマトリックス中に均一に分散しにくくなり、結果としてバリア材（B）からなる塗膜の衝撃強度が低下する。また、バリア材（B）としてEVOHおよび多層構造重合体粒子からなる樹脂組成物を用いる場合、当該樹脂組成物はEVOHからなる粉体と、多層構造重合体粒子をドライブレンドしたものであっても良い。しかしながら、EVOHおよび多層構造重合体粒子からなる樹脂組成物が安定したモルフォロジーを得ることができ、バリア材（B）からなる塗膜の厚みムラ等が低減できる観点からは、両者を熔融混練により混合することが好ましい。

また、本発明は、バリア材（B）からなる粉体が表面の少なくとも一部に熔融してから塗布されてなるポリオレフィンからなる成形物に関するものであり、好適な実施態様では、前記成形物がバリア性樹脂（D）からなる中間層と、ポリオレフィン（A）からなる内外層を有する共押出ブロー成形容器である。

本発明に用いられるバリア性樹脂（D）は、好適には、ガソリン透過量が $10$

0 g · 20 μm / m<sup>2</sup> · day (40℃ - 65% RHで測定した値) および / または酸素透過量が 100 cc · 20 μm / m<sup>2</sup> · day · atm (20℃ - 65% RHで測定した値) である熱可塑性樹脂である。

また、好ましくは、本発明に用いられるバリア性樹脂 (D) は、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群より選ばれる少なくとも1種である。上記のエチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンとしては、バリア材 (B) として用いられるものと、同様なものを使用することができる。

ポリオレフィン (A) が共押出ブロー成形燃料容器の内外層として用いられる場合は、ポリオレフィン (A) として高密度ポリエチレンを用いることが好ましい。高密度ポリエチレンは通常市販品の中から適宜選択して使用することができるが、中でも剛性、耐衝撃性、成形性、耐ロードダウン性、耐ガソリン性等の観点から、高密度ポリエチレンの密度は 0.95 ~ 0.98 g / cm<sup>3</sup> であることが好ましく、さらに好ましくは 0.96 ~ 0.98 g / cm<sup>3</sup> である。また、ブロー成形容器の内外層として用いられる高密度ポリエチレンのメルトフローレート (MFR) は、0.01 ~ 0.5 g / 10分 (190℃ - 2160 g 荷重下) であることが好ましく、さらに好ましくは 0.01 ~ 0.1 g / 10分 (190℃ - 2160 g 荷重下) である。

また、共押出ブロー成形容器の中間層として用いられるバリア性樹脂 (D) が EVOH である場合、エチレン含有量は 5 ~ 60 モル% である。エチレン含有量の下限は好適には 15 モル% 以上であり、より好適には 25 モル% 以上である。エチレン含有量の上限は好適には 55 モル% 以下であり、より好適には 50 モル% 以下である。エチレン含有量が 5 モル% 未満の場合は、熔融成形性が不足する。一方、60 モル% を超えるとガソリンバリア性および酸素バリア性が不足する。さらに、バリア性樹脂 (D) として用いられる EVOH のビニルエステル成分のケン化度は 85 % 以上である。ビニルエステル成分のケン化度は、好ましくは 90 % 以上であり、より好ましくは 95 % 以上であり、特に好ましくは 98 % 以上であり、最適には 99 % 以上である。ケン化度が 85 % 未満では、ガソリンバリア性、酸素バリア性、熱安定性が不十分となる。さらに、共押出ブロー成形

容器の中間層として用いられるバリア性樹脂(D)がEVOHである場合、EVOHの好適なメルトフローレート(MFR; 190℃、2160g荷重下で測定)は0.01~100g/10分であり、より好適には0.05~50g/10分であり、さらに好適には0.1~10g/10分である。

本発明の特に重要な実施態様は、バリア性樹脂（Ｄ）からなる中間層と、ポリオレフィン（Ａ）からなる内外層を有する共押出ブロー成形燃料容器において、ガソリンバリア性の不足する部分に、バリア材（Ｂ）からなる粉体が溶融してから塗布された燃料容器である。具体的には、バリア性が不足する部分としては、前記容器のピンチオフ部、前記容器の胴部に設けられた開口部の切断面および燃料容器に装着された燃料容器用付属部品などが挙げられる。

より好ましい実施態様では、前記共押出ブロー成形燃料容器が、高密度ポリエチレンからなる内外層が、バリア性樹脂（D）からなる中間層と、カルボン酸変性ポリオレフィンからなる接着性樹脂層を介して積層された積層体からなる。さらに好ましい実施態様では、前記燃料容器が、自動車用ガソリントankとして用いられる。

ブロー成形によるプラスチック容器の製造法においては、溶融押出によりパリソンを形成し、このパリソンを一对のブロー成形用金型で挟持し、パリソンの喰切を行うと共に対抗する喰切部を融着させ、ついで喰切が行われたパリソンを前記金型内で膨張させることにより容器の形に成形する。ただし、自動車用燃料タンクなど、容器の大きさが大きくなる場合は金型によりパリソンを挟持し、圧着を行うが、金型で喰切は行わず、容器表面からからはみ出た部分を任意の高さをカッターなどで切断することが多い。上記の融着させて結合された部分がピンチオフ部であり、上記に示した金型で喰切られた切断面またはカッターなどで切断された面がピンチオフ部の切断面である。ピンチオフ部は容器壁の厚さ方向に突出した先細り状の突条を形成する。

パリソンがバリア性樹脂（D）からなる中間層と、ポリオレフィン（A）からなる内外層を有する多層パリソンである場合、ガソリンなどの燃料に対するバリア性が不満足なものとなる。ピンチオフの切断面、つまり金型で喰い切られた切断面またはカッターなどで切断された面は、バリア性樹脂で覆われていないため

である。すなわち、図1に示されるように、ポリオレフィン（A）からなる内外層11およびバリア性樹脂（D）12からなる中間層を有する積層体からなる、共押出ブロー成形容器のピンチオフ部の切断面において、対向するバリア性樹脂（D）からなる層の間に存在する、ポリオレフィン（A）からなる層から、容器内の燃料が透過する。

また、自動車用燃料タンクは、給油口、エンジン、キャニスター等と配管を介して接続されている。このため、タンクと各種配管とを接続するためにタンク本体の胴部に開口部を設け、タンクと各種配管を接合させるための燃料容器用付属部品（燃料容器用コネクターなど）が装着される。ここで、自動車用燃料タンクがバリア性樹脂からなる中間層と、ポリオレフィンからなる内外層とを有する共押出ブロー成形容器である場合、前記開口部の切断面はバリア性樹脂で覆われていないため、前記切断面の内、バリア性樹脂からなる中間層より外側に存在する層の切断面からの燃料の透過が発生する。すなわち、図2で示されるように、ポリオレフィン（A）からなる内外層21と、バリア性樹脂（D）からなる中間層22を有する積層体からなる、共押出ブロー成形容器の容器胴部の開口部には、例えば燃料容器用コネクター23などの燃料容器用付属部品が装着され、前記コネクター23には、さらに燃料パイプ24が装着される。ここで、コネクター23および燃料パイプ24として、燃料の透過が抑制されたものを用いたとしても、図2に示すように、前記容器胴部の開口部の切断面において、バリア性樹脂（D）より外側に存在する層から、燃料が透過する。

以上のように、前記ピンチオフ部切断面および／または前記開口部切断面（特に開口部切断面の内、バリア性樹脂からなる中間層より外側に存在する層の切断面）を被覆することにより、燃料容器全体のガソリンバリア性が向上することが推測された。しかしながら、その実現には問題が残されていた。

問題の一つは、ブロー成形された容器のピンチオフ部切断面および／または前記開口部切断面を被覆することが、必ずしも容易でないことである。通常、自動車用燃料タンクは限られたスペースに効率的に設置するために、複雑な形状をしているものが多い。さらに、かかる複雑な形状を得るために、燃料タンクは複数のピンチオフ部を有することが多い。また、容器開口部も、通常は複数箇所に設



けられる。

このような複雑な形状を有する燃料容器の、ピンチオフ部切断面および／または開口部切断面を被覆するにあたり、溶液コート法またはエマルジョンコート法により様々なバリア材を用いて被覆する方法が考えられた。しかしながら、これらバリア材は必ずしも良溶媒を有するものではなく、溶液またはエマルジョンを作製することが困難な場合がある。このため、使用可能なバリア材が限定される虞があった。

さらに、良好なガソリンバリア性を有するバリア材として用いられる樹脂は、通常、大きな溶解度パラメータを有する。具体的には、良好なバリア材であるEVOHの溶解性パラメーター（Fedorsの式より算出）は11を超える。これに対して、共押出ブロー成形容器の内外層に用いられる高密度ポリエチレンの溶解性パラメーター（Fedorsの式より算出）は、6.7である。このため、EVOHと高密度ポリエチレンでは樹脂同士の親和性が低く、両者を積層した場合、通常、充分な層間接着性は得られない。例えば、EVOHと高密度ポリエチレンを共押出成形法で積層する場合には、層間剥離を抑制するために、通常は接着性樹脂を介して積層される。

それゆえ、EVOHを用いて、前記ピンチオフ部切断面および／または前記開口部切断面を溶液コートまたはエマルジョンコートする場合は、切断面のポリオレフィンとEVOHとの間に充分な層間接着強度を得るために、煩雑なプライマー処理または接着剤の使用が必要であった。

そこで本発明者等が鋭意検討を行った結果、ポリオレフィン（A）からなる基材に、バリア材（B）からなる粉体を溶融してから塗布することにより、何ら特別なプライマー処理等を行う必要なく、バリア材（B）からなる塗膜が、ポリオレフィン（A）からなる基材に強固に接着されることを見出し、本発明を完成させるに至った。本発明においては、好適な実施態様ではポリオレフィン（A）としては高密度ポリエチレンが用いられ、バリア材（B）としてはEVOHが用いられる。上記のように、溶液コート法ではEVOHと高密度ポリエチレンとの間には充分な層間接着性が得られない。また、樹脂同士を溶融して積層する共押出成形法によっても、EVOHと高密度ポリエチレンは充分な層間接着性が得られ

ない。それにもかかわらず、高密度ポリエチレンからなる基材にEVOHからなる粉体を溶融してから塗布した場合には、高密度ポリエチレンとEVOHとの間に、優れた層間接着性を発揮することは極めて意外な事実である。

ポリオレフィン(A)からなる基材に、バリア材(B)からなる粉体を溶融してから塗布する方法は、特に限定されない。一般に樹脂からなる粉体を基材に溶融してから塗布する方法としては、溶射法(flame spray coating)、回転成形法、流動浸漬法、静電法などが挙げられる。この中でも、溶射法によりバリア材(B)からなる粉体を溶融してから塗布することが、操作の簡便性およびポリオレフィン(A)とバリア材(B)との層間接着性の観点から好ましい。溶射法によりバリア材(B)からなる粉体を溶融してから塗布することにより、ポリオレフィン(A)とバリア材(B)が強固に接着する理由は不明であるが、ノズルにより粉体樹脂を火炎と共に基材に噴射し、粉体を溶融して基材に融着させる際に、前記火炎により、ポリオレフィン(A)からなる基材の表面が火炎処理されることにより、ポリオレフィン(A)とバリア材(B)との優れた層間接着性が向上するものと考えられる。

溶射法にてバリア材(B)を塗装する際のバリア材(B)からなる粉体の粒径は20~100メッシュ(JISK-8801)(すなわち20メッシュ篩を通過するもので、100メッシュ篩を通過しないもの)であることが好ましい。更に好ましくは30~100メッシュである。かかる粉体が20メッシュを通過しない粒径のものを大量に使用した場合、溶射法においてノズル部に閉塞が生じたり、塗膜平面が凹凸になりやすくなり、平滑な面が得にくい。一方、粉体の粒径が100メッシュ篩を通過するような小さい粒径のものを大量に使用した場合、溶射時の火炎によって燃焼しやすくなり、かつ微粉体化に要するコストがかかる。

バリア材(B)からなる塗膜の厚みは特に限定されないが、1~500 $\mu$ mであることが好ましい。バリア材(B)からなる塗膜の厚みの下限はより好ましくは5 $\mu$ m以上であり、さらに好ましくは10 $\mu$ m以上である。また、バリア材(B)からなる塗膜の厚みの上限はより好ましくは300 $\mu$ m以下であり、さらに好ましくは250 $\mu$ m以下である。バリア材(B)からなる塗膜の厚みが1 $\mu$ mに満たない場合は、ガソリンバリア性および酸素バリア性が不満足になる虞がある。

また、バリア材（Ｂ）からなる塗膜の厚みが $500\mu\text{m}$ を超える場合は、塗膜が剥がれやすくなる虞がある。

また、バリア材（Ｂ）からなる塗膜の接着強度の観点からは、特に好ましい実施態様では、本発明の成形物は、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材に、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる粉体を溶射法により塗布した後、得られたカルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる層に、バリア材（Ｂ）からなる粉体を溶射法により塗布することによって製造される。

前記のカルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンの塗膜厚みは、ポリオレフィン（Ａ）とバリア材（Ｂ）の両方に対し、充分接着されるだけの厚みがあれば良く特に限定されないが、 $1\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましい。カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる塗膜の厚みの下限はより好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上であり、更に好ましくは $10\mu\text{m}$ 以上である。また、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる塗膜の厚みの上限はより好ましくは $250\mu\text{m}$ 以下であり、更に好ましくは $100\mu\text{m}$ 以下である。カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる塗膜の厚みが $1\mu\text{m}$ 以下である場合、ポリオレフィン（Ａ）とバリア材（Ｂ）層間の接着剤としての機能を充分発揮することが出来ない。また、塗膜厚みが $500\mu\text{m}$ を超える場合、塗膜が剥がれやすくなることがある。さらに、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる層に、バリア材（Ｂ）からなる粉体を溶融してから塗布する際には、前記カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる層が露出する部分がないようにバリア材（Ｂ）で被覆することが、得られる成形物のガソリンバリア性および酸素バリア性の観点から好ましい。

一方、バリア材（Ｂ）からなる塗膜の衝撃強度の観点からは、本発明の成形物は、ポリオレフィン（Ａ）からなる基材に、バリア材（Ｂ）からなる粉体を溶融してから塗布し、得られたバリア材（Ｂ）からなる層に、 $20^{\circ}\text{C}$ における弾性モジュラスが $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下である熱可塑性樹脂（Ｃ）からなる粉体を溶融してから塗布することにより製造される。同様に、バリア材（Ｂ）からなる塗



燃料容器用コネクタの好適な実施態様としては、燃料タンク本体に装着された燃料容器用コネクタに、さらにフレキシブルな燃料輸送用のパイプが装着される態様などが挙げられるが、これらに限定されない。該コネクタを燃料タンク本体に装着させる方法としては、ねじ込み式、詰め込み式、熱融着による接合などが例示されるが、組み付け工数の減少および接合部分からの燃料漏れの抑制という観点から、熱融着により装着されることが好ましい。

燃料容器用キャップは、給油口の閉蓋具として用いられる。その接合方法は特に限定されないが、ねじ込み式、詰め込み式などが例示され、好ましくはねじ込み式である。現在、多くの燃料容器用キャップは金属製であるが、軽量化、リサイクルなどの観点から熱可塑性樹脂性のキャップが近年注目を集めている。また、給油口は給油管、燃料容器用コネクタを経て燃料タンク本体と繋がっているが、従来、金属製の燃料容器用キャップから発生する錆による金属酸化物のタンクへの混入が問題となっている。かかる観点からも、熱可塑性樹脂からなるキャップの存在意義は大きい。

ポリオレフィン（A）からなる燃料容器用付属部品をバリア化するにあたっては、当該部品を燃料容器本体に装着した後に、バリア材（B）からなる粉体を溶解してから塗布しても良く、前記燃料容器用付属部品にバリア材（B）からなる粉体を溶解してから塗布した後に、燃料容器本体に装着しても良い。後者の場合、燃料容器用付属部品は、好ましくは熱融着によって装着されるため、当該融着面以外の部分をバリア材（B）によって被覆する実施態様が好ましい。

ポリオレフィン（A）からなる基材にバリア材（B）からなる粉体を溶解してから塗布して得られることを特徴とする、本発明の多層成形物は、燃料パイプや床暖房パイプとしても好適に用いられる。燃料パイプは、自動車用の燃料パイプなどの他、油田などから燃料を輸送する、所謂フューエルラインとしても使用可能である。さらに、上記のパイプはしばしば接合具を用いてパイプ同士で接合される。かかる接合具は形状が複雑であり（好適には、前記接合具は射出成形により成形される）、かつガソリンバリア性および／または酸素バリア性が要求されるため、前記接合具として、本発明の多層成形物を用いることも好ましい。

前記の燃料パイプまたは床暖房用パイプは、好適にはバリア性樹脂（D）から

なる中間層と、ポリオレフィン（A）からなる内外層を有する積層体からなる多層パイプである。このような多層パイプ同士を接合具を用いて接合するにあたっては、パイプを特殊な拡大治具にてまずパイプ端部の径を数回に分けてゆっくりと拡大することが多い。かかる工程において、前記多層パイプの径が拡大された部分において、バリア性樹脂（D）にクラックが生じることがある。特に、床暖房パイプが設置される地域など、外気温が非常に低い環境下での作業の際には、バリア性樹脂（D）からなる層に大きなクラックが生じるケースがある。このクラックにより、多層パイプの接合部分におけるガソリンバリア性および／または酸素バリア性が低下する。

しかしながら、前記多層パイプの径が拡大された部分に、バリア材（B）からなる粉体を溶融して塗布することにより、かかる接合部分のガソリンバリア性および／または酸素バリア性を顕著に改善することができる。

#### 実施例 (Examples)

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

##### (1-1) バリア材（B）の燃料透過量の測定

以下に示すように、検体のバリア材（B）からなる層を含む積層体を調製し、この積層体の燃料透過量を調べ、これを所定の厚みのバリア材（B）における透過量に換算した。

高密度ポリエチレン（HDPE）としてPaxxon製BA46-055（密度0.970、190℃-2160gにおけるMFR=0.03g/10分）を、接着性樹脂（Tie）として三井化学製ADMER GT-6A（190℃-2160gにおけるMFR=0.94g/10分）を用いた。検体のバリア材（B）、上記高密度ポリエチレン、および上記接着性樹脂を別々の押出機に仕込み、高密度ポリエチレン／接着性樹脂／バリア材（B）／接着性樹脂／高密度ポリエチレン（膜厚み50μm/5μm/10μm/5μm/50μm）の構成を有する全層厚み120μmの共押出シートを成形装置により得た。上記押出成形においては、高密度ポリエチレンを直径65mm、L/D=24の一軸スクリーを備え

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)	(31)	(32)	(33)	(34)	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)	(43)	(44)	(45)	(46)	(47)	(48)	(49)	(50)	(51)	(52)	(53)	(54)	(55)	(56)	(57)	(58)	(59)	(60)	(61)	(62)	(63)	(64)	(65)	(66)	(67)	(68)	(69)	(70)	(71)	(72)	(73)	(74)	(75)	(76)	(77)	(78)	(79)	(80)	(81)	(82)	(83)	(84)	(85)	(86)	(87)	(88)	(89)	(90)	(91)	(92)	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100

[illegible][illegible][illegible][illegible][illegible]

$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$\delta$	$\epsilon$	$\zeta$	$\eta$	$\theta$	$\iota$	$\kappa$	$\lambda$	$\mu$	$\nu$	$\xi$	$\omicron$	$\pi$	$\rho$	$\sigma$	$\tau$	$\upsilon$	$\phi$	$\chi$	$\psi$	$\omega$
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

厚み $10\mu\text{m}$ あたりの燃料透過量とした。これをバリア材(B)の層厚み $20\mu\text{m}$ あたりの透過量に換算し、得られた値をバリア材(B)の燃料透過量( $\text{g}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}$ )とした。

#### (1-2) ポリオレフィン(A)の燃料透過量の測定

直径 $20\text{mm}$ 、 $L/D=22$ の一軸スクリーを備えた、東洋精機製ラボプラスチックミルを使用し、 $300\text{mm}$ 幅のコートハンガーダイを用い、ポリオレフィン(A)の融点 $+20^\circ\text{C}$ にて押し出し、 $100\mu\text{m}$ シート東洋精機製ラボプラスチックミル(直径 $20\text{mm}$ 、 $L/D=22$ )を使用し、 $100\mu\text{m}$ シートを作製した。当該シートを $210\text{mm}\times 300\text{mm}$ の大きさにカットした。

カットしたシートを、サイズが $210\text{mm}\times 150\text{mm}$ となるように中央で折り曲げ、富士インパルス製ヒートシーラーT-230を使用し、ダイヤル6にてシール幅 $10\text{mm}$ になるように任意の二辺をヒートシールしてパウチを作製した。

得られたパウチの開口部からモデルガソリンとしてRef. C(トルエン/イソオクタン $=50/50$ 体積%)を $200\text{ml}$ 入れ、開口部を上述した方法と同様にシール幅 $10\text{mm}$ となるようにヒートシールした。

ガソリンを含むパウチを防爆型恒温恒湿槽( $40^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ )内に放置し、6時間置きに3日間パウチの重量を測定した。このような試験を5個のパウチについて行い、放置前と各放置時間後の該パウチの重量変化を読みとり、放置時間とパウチの重量変化量の傾きから該パウチのガソリン透過量(燃料透過量)を求め、厚み換算によりポリオレフィン(A)の燃料透過量( $\text{g}\cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot \text{day}$ )を算出した。

#### (1-3) バリア性樹脂(C)の燃料透過量の測定

バリア材(B)と同様の方法を用いて、燃料透過量を測定した。

#### (2) バリア材(B)の酸素バリア性の測定

直径 $20\text{mm}$ 、 $L/D=22$ の一軸スクリーを備えた、東洋精機製ラボプラスチックミルを使用し、 $300\text{mm}$ 幅のコートハンガーダイを用い、バリア材(B)の融点 $+20^\circ\text{C}$ にて押し出し、厚さ $25\mu\text{m}$ のフィルムを作成した。このフィルムを用いてモダン・コントロール社製のOx-Tran100型酸素透過率測定装置を用いて、 $20^\circ\text{C}-65\%\text{RH}$ の条件下で酸素透過係数を測定した。結果を



表 1 に示す。

【表1】

表1 バリア材一覧

		ガソリン 透過量 *1	酸素 透過量 *2
b-1	エチレン含有量48モル%、ケン化度99.6%、 MFR=13.1g/10分(190℃-2160g荷重下)のEVOH	—	3.2
b-2	エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5%、 MFR=4.6g/10分(190℃-2160g荷重下)のEVOH	0.003	0.4
b-3	宇部興産製、ナイロン「3014U」	30	200
b-4	(b-1)/合成例1で合成したボロン酸変成ポリ エチレン=90/10重量%	—	3.6
b-5	(b-1)/合成例2で合成した多層構造体重合 粒子=90/10重量%	—	3.5

\*1:  $\text{g} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ \*2:  $\text{cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{day}$ 実施例1 (Example 1)

MFR 0.3 g/10分(190℃-2160g荷重下)、密度0.952のポリエチレン(以下、HDPEと略記することがある)を用いて10cm×10cm、厚さ1mmの射出成形片を作製した。一方、バリア材(B)として、(b-1){エチレン含有量48モル%、ケン化度99.6%、MFR=13.1g/10分(190℃-2160g荷重)のEVOH}からなるペレットを、低温粉砕機(液体窒素使用)を用いて粉砕し、粉体を得た。得られた粉体を篩にかけ、40メッシュ篩は通過するが、100メッシュ篩は通過しない粉体のみを採取した。得られた粉体バリア材(b-1)を、上記の射出成形片の片面に、溶射法にて塗布厚みが50 $\mu\text{m}$ となるように吹き付け、大気中で放冷した。

## (3) シートの酸素透過量測定

上記の、バリア材(B)が粉体塗装されたHDPE射出片を、バリア材(B)

が塗布された面が酸素側になるようにして、モダン・コントロール社製のOx-Tran100型酸素透過率測定装置を用いて、20℃-65%RHの条件下で酸素透過係数を測定した。結果を表2に示す。

#### (4) 衝撃強度

上記のバリア材(B)が粉体塗装されたHDPE射出片に対し、JISK7124に準拠し、ダート衝撃試験を行った。このとき用いたダートと分銅の重さの合計は320gであり、試験高さは150cmであった。また、上記試験片の、バリア材(B)が塗布された面のほぼ中央にダートが当たるようにサンプルを装着した。破壊状態を目視にて観察し、上記ダート衝撃試験後の、バリア材(B)からなる塗膜の破壊状態を目視で観察し、以下に示す判定基準にしたがって耐衝撃性と接着性を評価した。結果を表2に示す。

##### ・耐衝撃性

- A: 割れない。
- B: 微細なクラックが生じる。
- C: ダート部を中心に少し割れが生じる。
- D: 全面的に割れる。

##### ・接着性

- A: バリア材(B)が剥がれない。
- B: ダート部を中心に一部剥離が見られる。
- C: 全面的に剥離が見られる。

#### 実施例2 (Example 2)

実施例1において、バリア材(B)として、(b-2) {エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5%、MFR=4.6g/10分(190℃-2160g荷重)のEVOH}を用いた以外は、実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

#### 実施例3 (Example 3)

実施例1において、バリア材(B)として、(b-3) {ナイロン-12; 宇部興産製「ナイロン3014U」}を用いた以外は、実施例1と同様に評価を行った。結果を表2に示す。

#### 実施例4 (Example 4)

MFR 0.3 g/10分 (190℃-2160g荷重下)、密度0.952のポリエチレンを用いて10cm×10cm、厚さ1mmの射出成形片を作製した。この射出成形片の片面に、実施例1と同様の方法で粉体化された、エチレン-メタクリル酸共重合体 (以下EMAAと略記することがある) {メタクリル酸 (MAA) 含有量: 9重量%、三井デュポンポリケミカル「ニユクレル0903HC、MFR=5.7 g/10分 (210℃-2160g荷重)」} を溶射法により、厚みが50μmとなるように塗布した。続いて、得られたEMMAからなる塗膜の上に、実施例1と同様に粉体化されたバリア材 (b-1) を溶射法により、厚みが50μmとなるように塗布した。以上のようにして得られた、EMAAおよびバリア材 (B) が粉体塗装されたHDPE射出片を用いて、実施例1と同様に評価を行った。結果を表2に示す。

#### 実施例5 (Example 5)

実施例1で得られた、厚み50μmのバリア材 (b-1) が粉体塗装されたHDPE射出成形片に対し、バリア材 (b-1) からなる塗膜の上に、実施例1と同様の方法で粉体化された、エチレン-プロピレン共重合体 (以下、EPRと略記することがある; 三井化学製「タフマーP0280」、弾性モジュラス500 kg/cm<sup>2</sup>未満) を、溶射法により厚さ50μmとなるように塗布した。以上のようにして得られた、バリア材 (B) およびEPRが粉体塗装されたHDPE射出片を用いて、実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

#### 合成例1

冷却器、攪拌機および滴下ロート付きセパラブルフラスコに超低密度ポリエチレン {MFR 7 g/10分 (210℃-荷重2160g) 密度0.89 g/cm<sup>3</sup>、末端二重結合量0.048 meq/g} 1000g、デカリン2500gを仕込み、室温で減圧することにより脱気を行った後、窒素置換を行った。これにホウ酸トリメチル78g、ボラントリエチルアミン錯体5.8gを添加し、200℃で4時間反応後、蒸留器具を取り付けさらにメタノール100mlをゆっくり滴下した。メタノール滴下終了後、減圧蒸留により、メタノール、ホウ酸トリメチル、トリエチルアミン等の低沸点の不純物を留去した。さらにエチレンゲ

リコール31gを添加し、10分間攪拌後、アセトンに再沈し、乾燥することにより、ボロン酸エチレングリコールエステル基量0.027meq/g、MFR 5g/10分(210℃-荷重2160g)のボロン酸変性超低密度ポリエチレンを得た。

#### 実施例6 (Example 6)

合成例1で得られた、ボロン酸変性超低密度ポリエチレン10重量部およびバリア材(b-1)90重量部とを二軸スクリュートタイプのベント式押出機に入れ、窒素の存在下220℃で押出しペレット化を行い、バリア材(b-4)からなるペレットを得た。前記ペレットを実施例1と同様の方法で粉碎した。

実施例1において、バリア材(B)として上記作製した粉体バリア材(b-4)を用いた以外は、実施例1と同様に評価した。結果を表2に示す。

#### 合成例2

窒素雰囲気下、攪拌翼、冷却管および滴下ロートを装着した重合器に、蒸留水600重量部、乳化剤としてのラウリルザルコシン酸ナトリウム0.136重量部およびステアリン酸ナトリウム1.7重量部を加え、70℃に加熱して均一に溶解させた。次いで、同温度において、アクリル酸ブチル100重量部、アクリル酸エチル60重量部および多官能の重合性単量体としてのメタクリル酸アリル2.0重量部を加え、30分攪拌した後、ペルオキシ二硫酸カリウム0.15重量部を加えて重合を開始した。4時間後、ガスクロマトグラフィーで各単量体がすべて消費されたことを確認した。

次いで、得られた共重合体ラテックスにペルオキシ二硫酸カリウム0.3重量部を加えた後、メタクリル酸メチル60重量部、メタクリル酸20重量部および連鎖移動剤としてのn-オクチルメルカプタン0.1重量部の混合物を滴下ロットより2時間かけて滴下した。滴下終了後、70℃で、さらに30分間反応を続け、各単量体が消費されたことを確認して重合を終了した。得られたラテックスの平均粒子径は0.20μmであった。これを-20℃に24時間冷却して凝集させた後、凝集物を取り出し、80℃の熱水で3回洗浄した。さらに、50℃で2日間減圧乾燥して、アクリル酸ブチルを主成分とするアクリル系ゴム(Tg=-44℃)の内層を有し、メタクリル酸メチルとメタクリル酸からなる硬質最外

層 ( $T_g = 128^\circ\text{C}$ ) を有する 2 層構造の重合体粒子を得た。このようにして得られたラテックスにおける多層構造重合体粒子の粒子径の測定をレーザー粒径解析システム PAR-III (大塚電子株式会社) を用いて、動的光散乱法で行った結果、この多層構造重合体粒子の平均粒子径は、 $0.20\ \mu\text{m}$  であった。

#### 実施例 7 (Example 7)

上記多層構造重合体粒子 10 重量部およびバリア材 (b-1) 90 重量部とを二軸スクリュタイプの本特式押出機に入れ、窒素の存在下  $220^\circ\text{C}$  で押出しペレット化を行いバリア材 (b-5) を得た。前記ペレットを実施例 1 と同様の方法で粉砕した。実施例 1 において、バリア材 (B) として上記作製した粉体バリア材 (b-4) を用いた以外は、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 2 に示す。

#### 比較例 1 (Comparative Example 1)

MFR  $0.3\ \text{g}/10\ \text{分}$  ( $190^\circ\text{C} - 2160\ \text{g}$  荷重下)、密度  $0.952$  のポリエチレンを用いて  $10\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$ 、厚さ  $1\ \text{mm}$  の射出成形片を作製した。この射出成形品の酸素透過量は、 $50\ \text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$  であった。

#### 比較例 2 (Comparative Example 2)

バリア材 (b-1) を、水/イソプロピルアルコール = 35 重量部/65 重量部の混合溶媒に 10 重量部になるように  $80^\circ\text{C}$  に加熱、溶解し、EVOH 溶液を得た。

上記 EVOH 溶液を用いて、実施例 1 と同様に作製した MFR  $0.3\ \text{g}/10\ \text{分}$  ( $190^\circ\text{C} - 2160\ \text{g}$  荷重下)、密度  $0.952$  のポリエチレンを用いて  $10\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$ 、厚さ  $1\ \text{mm}$  の射出成形片の表面に、平均厚みが  $20\ \mu\text{m}$  となるように溶液コートした。得られた EVOH 溶液がコートされた射出成形品を、直ちに  $80^\circ\text{C}$ 、5 分間熱風乾燥機で乾燥したが、乾燥途中にバリア材 (b-2) からなる塗膜が剥離してしまった。

【表 2】

	酸素透過量 * 3	衝撃強度	接着強度
実施例1	1.2	B	B
実施例2	0.2	C	B
実施例3	31	B	B
実施例4	1.2	A	A
実施例5	1.2	A	B
実施例6	1.5	A	B
実施例7	1.4	A	B
比較例1	50	—	—

\* 3:  $\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 

以上のように、ポリオレフィン（A）からなる基材に、バリア材（B）からなる粉体が溶融して塗布されてなる実施例 1～7 に記載された本発明の成形物は、優れた酸素バリア性を示した。また、ポリオレフィン（A）からなる基材に対して、なんら特殊なプライマー処理を施していないにも関わらず、バリア材（B）からなる塗膜は、優れた層間接着性を有していた。

バリア材（B）として、EVOH 90 重量%およびボロン酸変性ポリオレフィン 10 重量%からなる樹脂組成物を用いた実施例 6 の多層成形物、ならびに、バリア材（B）として、EVOH 90 重量%および多層構造重合体粒子 10 重量%からなる樹脂組成物を用いた実施例 7 の多層成形物では、実施例 1 と比較して、バリア材（B）からなる塗膜の衝撃強度が改善された。

また、高密度ポリエチレンからなる射出成形片に、バリア材（b-1）からなる粉体を溶射法により塗布し、得られたバリア材（b-1）からなる層に、EPR からなる粉体を溶射法により塗布して得られた実施例 5 の多層成形物においても、バリア材（B）からなる塗膜の衝撃強度が改善された。

さらに、高密度ポリエチレンからなる射出成形片に、EMAA からなる粉体を溶射法により塗布し、得られた EMAA からなる層に、バリア材（b-1）からなる粉体を溶射法により塗布して得られた実施例 4 の多層成形物においては、バリア材（b-1）からなる塗膜が、衝撃強度および接着力のいずれにおいても優

れた性能を有していた。

これに対し、高密度ポリエチレンからなる射出成形片に、バリア材 (b-1) を溶液コートした比較例 2 の成形物の場合は、バリア材 (b-1) と高密度ポリエチレンが全く接着せず、前記射出片にバリア性を付与することができなかった。

#### 実施例 8 (Example 8)

高密度ポリエチレン (HDPE) として Paxon 製 BA46-055 (密度 0.970、190℃-2160g における MFR=0.03g/10分、ガソリンバリア性=4000g・20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>・day) を、接着性樹脂 (Tie) として三井化学製 ADMER GT-6A (190℃-2160g における MFR=0.94g/10分) を、バリア性樹脂 (C) としてエチレン含量 32mol%、けん化度 99.5mol%、190℃-2160g における MFR=1.3g/10分のエチレン-ビニルアルコール共重合体 (ガソリンバリア性=0.003g・20 $\mu$ m/m<sup>2</sup>・day) を用い、鈴木製工所製ブロー成形機 TB-ST-6P にて 210℃ で (内側) HDPE/Tie/Barrier/Tie/HDPE (外側) 3 種 5 層バリソンを押し出し、15℃ の金型内でブローし、20 秒冷却して (外) HDPE/接着性樹脂/EVOH (C)/接着性樹脂/HDPE (内) = 2500/100/150/100/2500 ( $\mu$ m) 全層厚み 5350 $\mu$ m の 35L タンクを成形した。該タンクのピンチオフ長さは 920mm、幅 5mm、高さ 5mm であった。実施例 1 と同様にして粉体化されたバリア材 (b-1) を溶射法により、前記燃料容器のピンチオフ部に吹き付け、大気中で放冷した。バリア材 (b-1) からなる塗膜層の厚みは 50 $\mu$ m、塗布面はピンチオフ部の周囲 25mm 範囲内の部分に塗布した。得られた成形物の光沢度、平滑性は良好であった。上記燃料用タンクを用いてピンチオフ部の燃料透過量、衝撃強度を測定した。結果を表 3 に示す。

#### (5) ピンチオフ部燃料透過量

成形して得られた 35L のタンクの、ピンチオフ部を除く表面に、ポリエチレン 60 $\mu$ m/アルミ箔 12 $\mu$ m/ポリエチレン 60 $\mu$ m 構成のフィルムを温度 170℃ のアイロンで熱ラミネートし、ピンチオフ部以外からのガソリンの透過を防止する処置を行った。該タンクにモデルガソリンとして Ref. C (トルエン



／イソオクタン＝50／50体積％）30Lを燃料タンク作製時のブロー吹き込み口から入れ、該吹き込み口部をアルミテープ（エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール：ガソリンバリア性＝0 g・20  $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ）を用いて封止した。このタンクを40℃－65％RHに放置することにより、3ヶ月保存した。この様な試験を3個の35Lタンクについて行い、放置前と放置後の該タンクの重量変化を求め、その平均値をピンチオフ部からの燃料の透過量とした。

#### （6）落下衝撃強度

ピンチオフ部にバリア材（B）が塗布されたタンク容器に水30Lを封入し、開口部をアルミテープ（エフピー化工株式会社製、商品名アルミシール：ガソリンバリア性＝0 g・20  $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ ）を用いて封止した。該タンクを、ピンチオフ部が落下面にならないようにして、10mの高さから落下しピンチオフ部の状態を観察した。

##### ・耐衝撃性

A：ピンチオフ部に塗布されたバリア材（B）からなる塗膜に変化が見られない。

B：ピンチオフ部に塗布されたバリア材（B）からなる塗膜のごく一部にひび割れが生じる。

C：ピンチオフ部に塗布されたバリア材（B）からなる塗膜の一部にひび割れと剥離が生じる。

D：ピンチオフ部に塗布されたバリア材（B）からなる塗膜の全面に割れと剥離が生じた。

#### 実施例9 (Example 9)

実施例8において、バリア材として（b-2）を用いた以外は、実施例8と同様にしてピンチオフ部がバリア材（B）で被覆された燃料タンクを作成し、実施例8と同様に評価した。結果を表3に示す。

#### 実施例10 (Example 10)

実施例8において、まず、上記燃料容器のピンチオフ部に、実施例4と同様にして粉体化されたEMAA〔メタクリル酸（MAA）含有量：9重量％、三井デュポンポリケミカル「ニユクレル0903HC、MFR＝5.7 g/10分（210℃、2160 g荷重）」〕を、塗膜厚みが50  $\mu\text{m}$ となるように溶射法によ

り塗布した。塗布面はピンチオフ部の周囲20mm範囲内の部分に塗布した。続いて実施例8に記載のバリア材(b-1)を同様に50 $\mu$ m、塗布面はピンチオフ部の周囲25mm範囲内の部分になるように実施例8と同様に塗布し、同様に評価を行った。結果を表3に示す。

#### 実施例11 (Example 11)

実施例8において、バリア材として(b-3)を用いた以外は、実施例8と同様にしてピンチオフ部がバリア材(B)で被覆された燃料タンクを作成し、実施例8と同様に評価した。結果を表3に示す。

#### 比較例3

実施例8においてピンチオフ部にバリア材(B)を塗布しなかったこと以外は実施例8と同様に燃料タンクを作成し、当該燃料タンクのピンチオフ部からの燃料透過量を測定した。結果を表3に示す。

【表3】

	ガソリン透過量	落下衝撃強度
実施例8	< 0.01g/3ヶ月	B
実施例9	< 0.01g/3ヶ月	B
実施例10	< 0.01g/3ヶ月	A
実施例11	< 0.01g/3ヶ月	A
比較例3	0.06g/3ヶ月	—

#### 実施例12 (Example 12)

MFR0.3g/10分(190℃-2160g荷重下)、密度0.952のポリエチレンを射出成形機に仕込み、内径63mm、外径70mm、高さ40mmの円筒状単層射出成形品(図3)を作製した。この成形品は、燃料容器用コネクタ類似の形状(以下、コネクタ様成形品という)を有する。図4に示されるように、コネクタ様成形品41は、容器本体42に取り付けられ、コネクタ様成形品1の口部にパイプ43が取り付けられる。

一方、実施例8で得られた、ピンチオフ部がバリア材(b-1)によって粉体

塗装された多層燃料タンクの胴部に直径50mmの穴を1箇所開けた後、その部分および上記作製したコネクタ様成形品の双方を250℃の鉄板で40秒融解させた後に圧着して熱融着させて、1個のコネクタ様成形品が装着された多層タンクを得た。

燃料タンクに装着されたコネクタ様成形品の、上底面（すなわち、外径70 mm、内径63 mmの輪形の平面部分）を除く総ての外表面を、実施例1と同様にして粉体化されたバリア材（b-1）を用いて、溶射法により、塗膜厚さが50  $\mu$ mとなるように被覆した。

以上のようにして得られた、コネクタ様成形品が装着された燃料用タンクを用いて、当該コネクタ様成形品部分からのガソリン透過量を測定した。結果を表4に示す。

## (7) コネクター様成形品部分からのガソリン透過量の測定

上記方法で作製された、コネクタ様成形品が装着された燃料用タンクに、30 Lのモデルガソリン（トルエン：イソオクタン＝50／50体積％）を燃料タンク作製時のブロー吹き込み口から入れ、該吹き込み口部をアルミテープ（エプピー化工株式会社製、商品名アルミシール：ガソリンバリア性＝0 g・20 μm／m<sup>2</sup>・day）を用いて封止した。次いで、上記コネクタ様成形品の、バリア材（b-1）が粉体塗装されていない上底面に、直径80 mm、厚さ0.5 mmのアルミ板をエポキシ系接着剤にて強固に接着させた。得られたガソリンを含む前記燃料タンクを、防爆型恒温恒湿槽（40℃－65％RH）内に放置することにより、3ヶ月保存した。このような試験を3個の35 Lタンクについて行い、放置前と放置後の重量変化（W）の平均値を求めた。

対照として、容器胴部に開けられた、1ヶ所の開口部に多層タンクに使用した樹脂と同じ樹脂を用いて得られた多層シート（HDPE／接着性樹脂／EVOH／接着性樹脂／HDPE＝2100／100／600／100／200 $\mu$ m）を、コネクタ様成形品と同様にして熱融着させたタンク（厚み200 $\mu$ mのHDPE層側をタンク本体に熱融着）を3個用意し、同様に防爆型恒温恒湿槽（40℃－65％RH）内に3ヶ月放置することで、放置前と放置後の重量変化（w）の平均値を求めた。

本コネクタ部からのガソリン透過量は以下の式（１）から算出した。

$$\text{コネクタからのガソリン透過量} = W - w \quad (1)$$

#### 実施例 13 (Example 13)

実施例 12 において、1 個のコネクタ様成形品が装着された多層タンクの、当該コネクタ様成形品の上底面以外を、バリア材（B）を被覆するにあたり、まず、実施例 1 と同様にして粉体化された EMAA {メタクリル酸（MAA）含有量：9 重量％、三井デュポンポリケミカル「ニユクレル 0903HC、MFR＝5.7 g/10 分（210℃、2160 g 荷重）」} を塗膜厚みが 50 μm となるように溶射法により塗布した。引き続き、得られた EMMA からなる層が露出しないように、燃料タンクに装着されたコネクタ様成形品の、上底面（すなわち、外径 70 mm、内径 63 mm の輪形の平面部分）を除く総ての外表面を、実施例 1 と同様にして粉体化されたバリア材（b-1）を用いて、溶射法により粉体塗装した。以上のようにして得られた、コネクタ様成形品がバリア材（b-1）および EMAA で被覆された多層燃料タンクを用いて、実施例 12 と同様にしてコネクタ様成形品部分からのガソリン透過量を測定した。結果を表 4 に示す。

#### 比較例 4

実施例 12 において、コネクタ様成形品をバリア材（B）で被覆しなかった以外は、実施例 12 と同様にしてコネクタ様成形品部分からのガソリン透過量を測定した。結果を表 4 に示す。

【表 4】

	ガソリン減少量
実施例 12	< 0.01g/3ヶ月
実施例 13	< 0.01g/3ヶ月
比較例 4	6.3g/3ヶ月

#### 実施例 14 (Example 14)

低密度ポリエチレン (LDPE、三井石油化学、ウルトゼックス 3520L) を用いて、特開昭 56-25411 号公報 (特公昭 64-7850 号) に開示されている射出成形法によるチューブ状容器成形機を用い、射出成形法によりチューブ状容器の口頭部を作製した。このとき、該低密度ポリエチレンを射出成形機に供給しつつ、一方で同成形機の金型には、あらかじめ作製した胴部となる筒状チューブを供給した。

ここで、射出成形機としては 35mmφ インラインスクリュートタイプ射出成形機を使用し、シリンダー温度 240℃、ノズル温度 235℃ の条件で口頭部を成形した。また得られたチューブ状容器は、外径 35mmφ、口頭部絞り出し口の外径 12mmφ、内径 7mmφ、口頭部の肉厚は 2mm であった。筒状チューブは、低密度ポリエチレン (LDPE、三井石油化学、ウルトゼックス 3520L、厚み 150μ) / 接着性樹脂 (三井石油化学、アドマー NF500、厚み 20μ) / EVOH (エチレン含有量 32 モル%、ケン化度 99.5%、MFR 1.6g / 10 分 (190℃ - 2160g 荷重下)、厚み 20μ) / 接着性樹脂 (三井石油化学、アドマー NF500、厚み 20μ) / LDPE (三井石油化学、ウルトゼックス 3520L、厚み 150μ) の構成で、環状ダイを用いて共押出法にて作成した。

以上のようにして得られたツーピースチューブ状容器の、口頭部に対し、実施例 1 と同様にして粉体化されたバリア材 (b-1) を用い、溶射法により、塗膜厚さが 50μm となるように粉体塗装を行った。バリア材 (b-1) で被覆されたチューブ状容器を用いて、以下の方法で内容物の保存性の試験を行った。

#### (8) 内容物の保存性

上記作製した、バリア材 (b-1) で口頭部が被覆されたチューブ状容器の底部開口部より味噌を充填し、チューブ底部を熱接着にてシールした。ついで、アルミ箔 (厚さ 25μ) を押出口部のみに装着後、キャップ締めした。かかる味噌が充填されたチューブ状容器を、40℃ - 50% RH の恒温高湿槽に放置し、24 時間後にチューブ状容器を取り出し、チューブ状容器の口頭部内面に接触していた味噌の変色状態を目視にて観察し、以下の A~D の基準で評価した。結果は

Aであった。

A：変色なし。

B：淡い茶色に変色。

C：茶色に変色。

D：赤褐色に変色。

#### 比較例 5

実施例 1 4 において、チューブ状容器の口頭部をバリア材（b-1）で被覆しなかったこと以外は実施例 1 4 と同様にチューブ状容器を作製し、内容物の保存性を評価した。結果はDであった。

### 発明の効果 (Effect of the Invention)

本発明の成形物の製造方法を用いることにより、複雑な形状を有するポリオレフィンからなる基材を、煩雑なプライマー処理等を必要とすることなく、バリア材を用いて被覆することが可能であり、例えば、ガソリンの透過量が効果的に抑制された、ポリオレフィンおよびバリア材からなる多層成形物を提供することができる。特に、本発明により、形状が複雑な成形品に対してもバリア性が容易に付与できることから、本発明の成形物は、燃料容器用付属部品、自動車用燃料タンク、燃料パイプなどに用いることが好適である。

特許請求の範囲 (What is Claimed is:)

1. ポリオレフィン (A) からなる基材にバリア材 (B) からなる粉体を溶融してから塗布することを特徴とする成形物の製造方法。

2. バリア材 (B) からなる粉体を溶融してから塗布する方法が溶射法である請求項 1 記載の製造方法。

3. ポリオレフィン (A) からなる基材に、カルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる粉体を溶融してから塗布し、得られたカルボン酸変性ポリオレフィンまたはボロン酸変性ポリオレフィンからなる層に、バリア材 (B) からなる粉体塗料を溶融してから塗布することを特徴とする請求項 1 記載の成形物の製造方法。

4. ポリオレフィン (A) からなる基材に、バリア材 (B) からなる粉体を溶融してから塗布し、得られたバリア材 (B) からなる層に、 $20^{\circ}\text{C}$ における弾性モジュラスが $500\text{ kg/cm}^2$ 以下である熱可塑性樹脂 (C) からなる粉体を溶融してから塗布することを特徴とする請求項 1 記載の成形物の製造方法。

5. ポリオレフィン (A) からなる基材に、 $20^{\circ}\text{C}$ における弾性モジュラスが $500\text{ kg/cm}^2$ 以下である熱可塑性樹脂 (C) からなる粉体を溶融してから塗布し、得られた熱可塑性樹脂 (C) からなる層に、バリア材 (B) からなる粉体を溶融してから塗布することを特徴とする成形物の製造方法。

6. ポリオレフィン (A) が高密度ポリエチレンである請求項 1 記載の成形物の製造方法。

7. バリア材 (B) がエチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド、脂肪族ポリケトンおよびポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 記載の成形物の製造方法。

8. バリア材 (B) が、エチレンービニルアルコール共重合体 $50\sim 95$ 重量%およびボロン酸変性ポリオレフィン $5\sim 50$ 重量%からなる樹脂組成物である請求項 1 記載の成形物の製造方法。

9. バリア材 (B) が、エチレンービニルアルコール共重合体 $50\sim 95$ 重量%および多層構造重合体粒子 $5\sim 50$ 重量%からなる樹脂組成物である請求項 1 記載の成形物の製造方法。



10. バリア材(B)からなる粉体が熔融されてから、ポリオレフィン(A)からなる基材の表面の少なくとも一部に塗布されてなる成形物。

11. 成形物が、射出成形して得られることを特徴とする請求項10記載の成形物。

12. 成形物が、チューブ状容器の口頭部である請求項10記載の成形物。

13. 成形物が、燃料容器用付属部品である請求項10記載の成形物。

14. 成形物が、バリア性樹脂（D）からなる中間層と、ポリオレフィン（A）からなる内外層を有する共押出ブロー成形容器である、請求項10記載の成形物。

15. 成形物が、バリア性樹脂（D）からなる中間層と、ポリオレフィン（A）からなる内外層を有する共押出ブロー成形燃料容器である、請求項10記載の成形物。

16. 前記共押出ブロー成形燃料容器のピンチオフ部の切断面に、バリア材(B)からなる粉体が溶融されてから塗布されてなる請求項15記載の成形物。

17. 前記共押出ブロー成形燃料容器の胴部に設けられた開口部の切断面の内、中間層よりも外側に存在する層の切断面に、バリア材（B）からなる粉体が溶融されてから塗布されてなる請求項15記載の成形物。

18. 前記共押出ブロー成形燃料容器の胴部に設けられた開口部に燃料容器用付属部品が装着されてなり、かつ当該燃料容器用付属部品に、バリア材(B)からなる粉体が溶解されてから塗布されてなる請求項15記載の成形物。

19. ポリオレフィン（A）が、高密度ポリエチレンである請求項10記載の成形物。

20. バリア材（B）が、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミド、脂肪族ポリケトンおよびポリエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種であるである請求項10記載の成形物。

21. バリア性樹脂(D)が、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリアミドおよび脂肪族ポリケトンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項14記載の成形物。

#### 開示の要約 (Abstract of the Disclosure)

ポリオレフィン (A) からなる基材にバリア材 (B) からなる粉体を溶融してから塗布することにより、前記基材の表面にプライマー処理等を施さない場合においても、ポリオレフィン (A) とバリア材 (B) が強固に接着した成形物を得ることができ、得られた成形物は、好ましくは燃料容器用付属部品、自動車用燃料タンク、燃料パイプなどに用いることができる。

Docket No. 194027US3

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Hong-Ta J. CHAN, et al.

FILING DATE: Herewith

FOR: A METHOD OF PRODUCING A SHAPED ARTICLE HAVING EXCELLENT BARRIER PROPERTIES

**LIST OF INVENTORS' NAMES AND ADDRESSES**

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

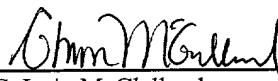
Listed below are the names and addresses of the inventors for the above-identified patent application.

Hong-Ta James CHAN	Pasadena, Texas
Tomoyuki WATANABE	Pasadena, Texas
William Scott LAMBERT	Pasadena, Texas
Nahoto HAYASHI	Kurashiki-City, Japan

A declaration containing all the necessary information will be submitted at a later date.

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
C. Irvin McClelland  
Registration No. 21,124



**22850**

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 11/98)

図面 (Drawings)

Fig. 1

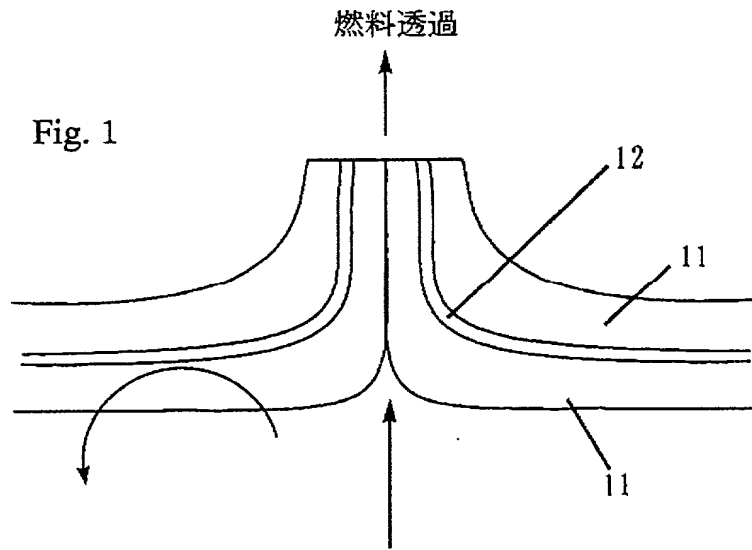
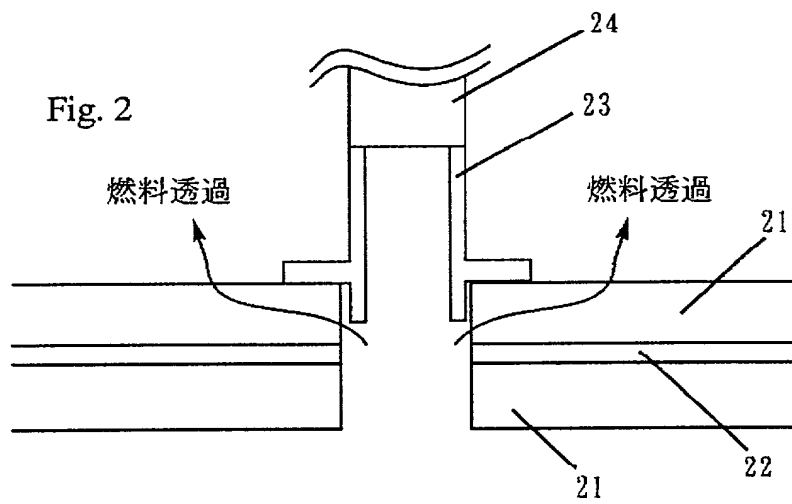


Fig. 2



図面 (Drawings)

Fig. 3

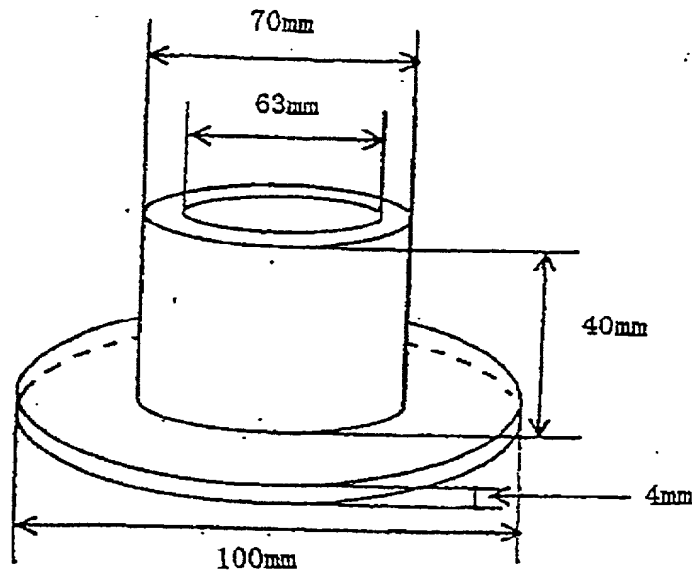


Fig. 4

